
**Tratamento de lixiviados por precipitação química,
carbonatação e afinação por fitoremediação**

Mário Sérgio Mendes Ramalho

Beja

2015

Instituto Politécnico de Beja
Escola Superior Agrária de Beja
Mestrado em Engenharia do Ambiente

**Tratamento de lixiviados por precipitação química,
carbonatação e afinação por fitoremediação**

Tese de Mestrado

**Realizada e apresentada na Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico
de Beja**

Elaborado por: Mário Sérgio Mendes Ramalho

Orientador: Doutora Maria de Fátima Nunes de Carvalho

Co-orientadores: Doutora Maria Adelaide Araújo Almeida e Doutora Patrícia
Alexandra Dias Brito Palma

Beja

2015

Aos meus pais e aos meus irmãos,
Laura, Rafaela e Bruno

*“Água fonte de vida
Água esperança
Água que mata a sede
Água que molha a planta.*

*Água que brota da terra
Água que sai do chão
Água que molha o trigo
Trigo que faz o pão.”*

Maria da Conceição do Amparo

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a partilha de conhecimentos científicos e valores, o incentivo, o interesse, a disponibilidade e o apoio aos meus orientadores (Doutora Maria de Fátima Nunes de Carvalho, Doutora Maria Adelaide Araújo Almeida e Doutora Patrícia Alexandra Dias Brito Palma) que me transmitiram a força, dedicação e amizade para a elaboração desta tese e durante todo o meu percurso académico.

Agradeço também a todos os colaboradores do Laboratório de Controlo de Qualidade de Água (Eng.^a Maria José Imaginário, Dr.^a Ivone Castanheira e técnica Mariana Raposo) pela partilha de conhecimentos técnicos e metodológicos, pelo apoio laboratorial, disponibilidade, incentivo e amizade durante a realização deste trabalho de investigação.

Dirijo um especial e forte agradecimento a todos os colegas estagiários no Laboratório de Controlo de Qualidade de Água, em especial, ao Toni Jovanivic, Francisco Burquette, Daniela Caeiro, Inês Martins, Mikaella Sarttyny, Rocio Lopez, Maura Sobral, Ana Baltazar, Márcia Farto e Clarisse Mourinha pelo apoio, entreajuda e convivência tornando o local de trabalho de investigação bastante agradável. Foram colegas que se tornaram fortes amigos pela partilha de diferentes culturas, ideais e valores.

A todos os professores que me acompanharam durante a minha vida de estudante que, de forma direta ou indireta, me deram as capacidades e conhecimentos necessários para a realização desta tese e para cumprir mais um objetivo pessoal.

À equipa do aterro sanitário de Vila Ruiva (AMCAL) pela prontidão, disponibilidade, suporte, e fornecimento das recolhas, em especial ao Eng.^o Carlos Monteiro.

Por último (no entanto mais importante) agradeço a toda a minha família, que moldou a minha personalidade e me proporcionou as condições necessárias e essenciais para cumprir os meus objetivos académicos. Obrigado pelo apoio, incentivo, carinho, paciência e dedicação.

Índice

1. Resumo	1
2. Justificação e objetivos da presente dissertação:	2
3. Introdução.....	3
3.1. Considerações gerais	3
3.2. Lixiviados.....	3
3.2.1. Definições.....	4
3.2.2. Produção de lixiviados.....	4
3.2.3. Caraterísticas físico-químicas dos lixiviados	6
3.3. Estado da arte em tratamento de lixiviados	7
3.4. Diagnóstico da realidade visada com o presente trabalho	10
3.5. Uso de cal em tratamento de lixiviados.....	11
3.6. Fitoremediação no tratamento de lixiviados	13
3.6.1. Classificação das ZHA.....	13
4. Materiais e Métodos	16
4.1. Instalações e Procedimentos Experimentais.....	16
4.1.1. Recolha do Lixiviado de Aterro Sanitário	16
4.1.2. Ensaio de Precipitação Química Básica.....	16
4.1.3. Ensaio de Sedimentação	16
4.1.4. Ensaio de Carbonatação.....	16
4.1.5. Ensaio de Coagulação-Floculação.....	17
4.1.6. Ensaio de Fitoremediação	17
4.2. Métodos e Técnicas Experimentais	17
4.2.1. Caracterização Físico-química de Lixiviado Bruto e Tratado	17
4.2.2. Caracterização Físico-química de Lamas	22
5. Resultados e Discussão	24
5.1. Caraterização físico-química do lixiviado da AMCAL	24
5.2. Sequências de tratamento utilizadas neste trabalho	26

5.3.	Aplicação de processos de precipitação química básica	27
5.3.1.	Estudo da influência da quantidade de reagente aplicado.....	28
5.3.2.	Estudo da influência do tempo de agitação	31
5.3.3.	Caracterização do lixiviado tratado por precipitação química básica	34
5.3.4.	Caraterização físico-química das lamas obtidas por precipitação química básica	35
5.4.	Estudo de reações de carbonatação com CO ₂ atmosférico.....	37
5.4.1.	Estudos da diminuição do pH e sequestro de CO ₂ atmosférico.....	37
5.4.2.	Estudos de remoção de amônia durante as reações de carbonatação com o CO ₂ atmosférico	40
5.4.3.	Caraterização físico-química das lamas obtidas durante as reações de carbonatação	42
5.4.4.	Caraterização do sobrenadante obtido durante as reações de carbonatação	43
5.5.	Efeito da etapa coagulação/floculação/sedimentação no processo de precipitação química básica.....	45
5.6.	Estudo do processo de fitoremediação para afinação do efluente.....	48
6.	Conclusões	56
7.	Referências Bibliográficas	57

Índice de Figuras

Figura 1 - Esquema de fluxo sub-superficial vertical descendente	13
Figura 2 - Agregados leves de argila expandida.....	14
Figura 3 - Vetiveria zizanioides.....	15
Figura 4 - Duas montagens laboratoriais para determinação de ureia.....	23
Figura 5 - Linhas de tratamento utilizadas nesta tese.....	26
Figura 6 - Tratamento do lixiviado por PQB.....	27
Figura 7 - Seis ensaios com diferentes quantidades de cal aplicada (esquerda) e sete ensaios com diferentes tempos de agitação (direita).....	27

Figura 8 - Estudo da influência da quantidade de cal aplicada durante a etapa de precipitação química durante 50 minutos de agitação.....	28
Figura 9 - Influência da quantidade de cal aplicada na sedimentabilidade das lamas obtidas por PQ (gráfico da Esquerda) e da quantidade de lama final formada após 120 minutos de sedimentação (gráfico da direita).....	30
Figura 10 - Compactação de lamas após tratamento por PQB ao lixiviado.....	30
Figura 11 - Estudo da influência do tempo de agitação durante a etapa de precipitação química para um volume de reagente de 160 mL ⁻¹ de solução de cal adicionada.....	31
Figura 12 – Influência do tempo de agitação durante a etapa de precipitação química para um volume de reagente de 160 mL ⁻¹ de solução de cal adicionada (gráfico da Esquerda) e da quantidade de lama final formada após 120 minutos de sedimentação (gráfico da direita).	33
Figura 13 - Lamas obtidas após tratamento por PQB ao lixiviado (desidratadas por secagem natural)	36
Figura 14 - Gráfico representativo do pH e CE após Carbonatação do lixiviado (topo) e da água destilada com azoto amoniacal (base)	37
Figura 15 - Ensaio de Carbonatação após PQB.....	39
Figura 16 - Gráfico representativo do azoto amoniacal e Kjeldahl, durante a Reações de Carbonatação do lixiviado, (topo) e para a água bruta (base)	40
Figura 17 - Gráfico representativo do NO ₂ ⁻ e NO ₃ ⁻ após Carbonatação do lixiviado	41
Figura 18 - Lamas resultantes da carbonatação após PQB (desidratadas por secagem natural)	42
Figura 19 - Gráficos representantes da caracterização dos ensaios com coagulação/floculação (Cb=carbonatação; Cg=coagulação).....	46
Figura 20 - Esquema de leitos em fluxo vertical em série (esquerda). Piloto de fitoremediação com Vetiveria zizanioides (direita).	48
Figura 21 - Gráficos representativos dos valores de pH e CE obtidos para a fitoremediação	50
Figura 22 - Gráficos representativos dos valores de Eh e OD obtidos para a fitoremediação	51
Figura 23 - Gráfico representativo dos valores de CQO obtidos para a fitoremediação ...	52

Figura 24 - Gráficos representativos dos valores de $N-NH_4^+$ (a) e $N-Kj$ (b) obtidos para a fitorremediação.....	53
Figura 25 - Gráficos representativos dos valores de $N-NO_2^-$ e $N-NO_3^-$ obtidos para a fitorremediação.....	54

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Composição típica dos lixiviados	6
Tabela 2 - Caracterização de diferentes tipos de lixiviados	7
Tabela 3 - Tecnologias utilizadas no tratamento de lixiviados	10
Tabela 4 - Caracterização de diferentes tipos de lixiviados após tratamento com cal.....	12
Tabela 5 - Caracterização do lixiviado bruto.....	24
Tabela 6 - Caracterização do lixiviado, utilizado nesta tese, em anos anteriores	25
Tabela 7 - Caracterização do lixiviado após tratamento por PQB.....	34
Tabela 8 - Caracterização das lamas resultantes da PQB realizada ao lixiviado	35
Tabela 9 - Caracterização das lamas resultantes da carbonatação após PQB ao lixiviado	42
Tabela 10 - Caracterização do lixiviado após tratamento por PQB e Carbonatação.....	43
Tabela 11 - Percentagens de remoção após PQB e Carbonatação	44
Tabela 12 - Condições operatórias para cada ensaio com coagulação/floculação	45
Tabela 13 - Condições operatórias nos dois ensaios (PQB e PQB + Carbonatação) utilizados na fitorremediação	49

1. Resumo

Aplicando uma solução de CaO a 200 g/L ao lixiviado estabilizado do aterro sanitário da AMCAL em agitação rápida de 300 rpm, durante 40 minutos, a pH de tamponamento, seguido de 20 minutos de sedimentação, obtém-se um lixiviado clarificado e um volume de lamas de 20 %. Esta etapa permite obter remoções de 100% de CBO_5 e P_{total} , 66% de CQO, 66% de sulfatos. Os metais Zn, Fe, Mn, Cr, Cu e Pb foram removidos a 95, 98, 97, 90, 75 e 74, respectivamente. As remoções de N-NH_4^+ , N-Kjeldhal e orgânico foram de 16, 22 e 66, respectivamente. Também se verificaram remoções de nitritos e nitratos de 96 e 88 %, respectivamente. A subsequente etapa de carbonatação com o CO_2 atmosférico durante 8 dias, permite atingir remoções totais de Ca e Mg bem como de NH_4^+ . Elevando-se nesta etapa a remoção de sulfatos para os 83%. As lamas obtidas por precipitação química apresentam-se alcalinas, com elevado teor de matéria seca, 97,8 e com cerca de 10% de matéria orgânica. Apresentam isentas de crômio e baixas concentrações de Cu, Pb, Mn, Fe e Zn. Por outro lado as lamas obtidas por carbonatação, apresentam um pH cerca de 10, 14,9% de matéria orgânica, 96,5 de matéria seca, 0,12% de ureia. Apresentam um teor de N-NH_4^+ de 0,79 g/kg e 1,85 g/kg de azoto amoniacal. A etapa de fitoremediação aplicada ao lixiviado após precipitação química apresentou remoções totais de nitritos, 50% de N-NH_4^+ e 40% de CQO. Nesta etapa verificou-se ainda uma grande produção de nitratos.

2. Justificação e objetivos da presente dissertação:

Com o presente trabalho propõe-se desenvolver uma tecnologia inovadora para o tratamento de lixiviados que utiliza a adição de um único reagente de baixo custo, cal, numa única etapa, com posterior mitigação do CO₂ atmosférico e afinação final por fitoremediação. Assim pretende-se atingir simultaneamente vários objetivos:

1. Desenvolvimento da etapa de agitação rápida bem como da adição de solução de cal em condições inovadoras, de modo que simultaneamente seja removida:
 - A matéria orgânica a níveis muito elevados, > 60%;
 - Metais a níveis superiores a 95%;
 - Clarificação do lixiviado, por eliminação de SST e cor;
 - Obter lamas bastante compactadas, 8% do volume de líquido tratado e estáveis.
2. Desenvolvimento do processo de carbonatação com CO₂ atmosférico, sem agitação e sem alteração da temperatura do lixiviado, de modo a permitir atingir simultaneamente os seguintes objetivos:
 - Utilização do gás atmosférico com efeito de estufa, CO₂, para a realização de reações de carbonatação espontânea;
 - Baixar o pH e condutividade do lixiviado;
 - Transformar o CO₂ atmosférico em carbonatos;
 - Recuperar o Ca e Mg na forma de carbonatos e hidróxidos;
 - Remover totalmente o N-NH₄⁺;
 - Obter lamas resultantes da carbonatação com teor elevado de matéria orgânica e azoto.
3. Afinação do efluente por fitoremediação com *Vetiveria zizanioides* de modo a remover o excesso de matéria orgânica.

3. Introdução

3.1. Considerações gerais

A grande maioria da população acredita que a separação e deposição dos resíduos sólidos urbanos no contentor representa o fim dos mesmos. Mas infelizmente tal não se verifica. Depois da recolha é necessário haver um tratamento adequado que normalmente é a deposição em aterro sanitário controlado.

Os resíduos depositados nos aterros sanitários sofrem processos naturais de degradação aeróbia e anaeróbia, dos quais resultam subprodutos sólidos intermédios, produtos gasosos (metano e dióxido de carbono) e líquidos (lixiviados).

Os lixiviados são o resultado da degradação dos resíduos e da água da chuva, apresentam uma composição química variável que em geral depende das características dos resíduos depositados no aterro.

Os resíduos sólidos urbanos geralmente originam lixiviados de cor escura, odor desagradável e as suas características físico-químicas dependem da idade do aterro, mas normalmente apresentam elevadas concentrações de matéria orgânica, metais, salinidade e alcalinidade.

O alto poder contaminante associado aos lixiviados exige a aplicação de tratamentos adequados mediante o destino final: descarga em meio hídrico, descarga em coletores municipais de águas residuais, recirculação no próprio aterro ou ainda uso em pilhas de compostagem.

Por outro lado o revestimento do aterro sanitário apresenta-se da máxima importância, uma vez que os lixiviados podem contaminar os lençóis freáticos ou as águas superficiais.

3.2. Lixiviados

A palavra “lixiviado” vem do latim “*lixivia*, -ae”, substantivo feminino que significa lixivia. Os Romanos usavam este termo para se referirem aos sucos que destilavam das uvas antes de as pisarem, ou das azeitonas antes de as moerem.

3.2.1. Definições

O lixiviado é considerado como o principal e grande contaminante de um aterro sanitário. Na bibliografia existem estudos que evidenciam o grau contaminante destes líquidos que podem atingir as águas superficiais ou subterrâneas (Cossu *et. al.*, 2001; Ding *et. al.*, 2001), pelo que a avaliação da sua produção ao longo da vida do aterro sanitário e da variação da sua composição são dados valiosos para dimensionar uma Estação de Tratamento de Lixiviados (ETAL) de modo a minimizar os impactos negativos no meio ambiente.

Para se originar lixiviado é necessário alcançar o ponto de saturação de humidade dos resíduos e que continue a entrar mais água na massa de resíduos. Os lixiviados arrastam na sua passagem a matéria dissolvida, em suspensão, fixa ou volátil que tem como consequência a sua elevada carga orgânica, metais pesados, ácidos, sais e microrganismos. Estas características tornam o lixiviado altamente agressivo para o meio ambiente e com um maior potencial que muitos efluentes industriais.

Existem várias definições para o lixiviado, algumas delas definem-se seguidamente:

- Segundo o artigo 4º alínea j) do Decreto-Lei n.º 183/2009 de 10 de Agosto os «Lixiviados», são os líquidos que percolam através dos resíduos depositados e que efluem de um aterro ou nele estão contidos;
- Os lixiviados são líquidos que se formam pela reação, arraste e filtração dos materiais que constituem os resíduos e que contêm na forma dissolvida ou em suspensão, substâncias que podem infiltrar-se nos solos ou escorrer fora dos sítios em que se depositam os resíduos e pode dar lugar a contaminação do solo e de corpos de água, provocando a sua deterioração e representar um risco potencial para a saúde humana e organismos vivos (SEMARNAT, 2003);
- Robles (2005) define que o lixiviado é a água que percola através dos resíduos, contaminando-se na sua passagem com microrganismos e sobretudo, de substâncias químicas minerais e orgânicas.

3.2.2. Produção de lixiviados

O potencial de formação de lixiviados pode avaliar-se através de um balanço hidrológico que implique a soma de todas as quantidades de água que entram no aterro sanitário e a subtração das quantidades de água consumidas nas reações químicas, assim como a quantidade que sai na forma de vapor de água. A quantidade potencial de lixiviados é a

quantidade de água em excesso em relação à capacidade de retenção de humidade dos resíduos sólidos no aterro sanitário.

Existem varias metodologias para o cálculo teórico da produção de lixiviados num aterro sanitário. O método de avaliação mais utilizado é o do balanço de água de Thornthwaite.

Caudal percolado = Caudal pluvial – (caudal evaporado + caudal de escorrências + caudal retido)

Este método consiste em analisar as temperaturas médias mensais em °C, as precipitações no local, o tempo de iluminação solar e o fator de correção de cada mês de acordo com a latitude.

Este modelo foi recentemente aperfeiçoado a partir de observações empíricas. Uma delas é a inclusão de diferentes períodos de tempo para a geração do lixiviado: o primeiro durante a etapa de operação até ao seu encerramento definitivo e o segundo a partir do encerramento, quando se minimiza a entrada de água no local de deposição.

Bagchi (1990), define as seguintes equações:

- $L_v = P + S - E - CA \rightarrow$ Antes do encerramento do aterro sanitário

onde:

L_v = volume de lixiviado produzido antes de encerramento

P = volume de precipitação

S = volume de água obtida da compressão de lamas

E = volume de água perdida por evaporação

CA = capacidade de absorção dos resíduos sólidos

- $L_v' = P - ET - ES - AR \rightarrow$ Depois do encerramento do aterro sanitário

onde:

L_v' = volume de lixiviado produzido depois de encerramento

P = volume de precipitação

ET = volume de água perdida por evapotranspiração

ES = volume de água perdida por escorrimento

AR = volume de água retida pela cobertura final

De forma expedita, pode considerar-se que a produção média anual de lixiviados ronda os 15% a 25% da precipitação média anual (Levy e Cabeças, 2006).

3.2.3. Características físico-químicas dos lixiviados

O lixiviado de aterro sanitário é uma água residual complexa com variações consideráveis de composição e caudal (Renou, 2008). A qualidade dos lixiviados é determinada fundamentalmente pela composição dos resíduos depositados no aterro, pelas reações químicas que têm lugar, pelas condições de deposição de resíduos e pelas condições climáticas do local (Ehrig, 1999; Borzzaconi *et. al.*, 1996).

A tabela 1 mostra a composição típica dos lixiviados de aterros sanitários.

Tabela 1 - Composição típica dos lixiviados

Parâmetro	Intervalo de valores (mg/l, exceto onde se indica)	Parâmetro	Intervalo de valores (mg/l, exceto onde se indica)
Sólidos Dissolvidos Totais	584 - 55,000	Fósforo Total	ND - 234.0
Sólidos Suspensos Totais	2 - 140,900	Boro	0.87 - 13.0
Condutividade	480 – 72,500 mS cm ⁻¹	Bário	ND - 12.50
CBO ₅	6.6 - 99,000	Níquel	ND – 7.50
CQO	10.0 - 195,000	Azoto Nítrico	ND - 250.0
Carbono Orgânico Total	ND - 40,000	Chumbo	ND- 14.20
PH	3.7- 8.9	Cromo	ND – 5.60
Alcalinidade Total	ND - 15,050	Antimónio	ND – 3.19
Dureza	0.1 - 225,000	Cobre	ND – 9.0
Cloretos	2.0 - 11,375	Tálio	ND – 0.78
Cálcio	3.0 – 2,500	Cianeto	ND – 6.0
Sódio	12.0 - 6,010	Arsénio	ND - 70.20
Azoto Total	2.0 – 3,320	Molibdeno	0.01 - 1.43
Ferro	ND – 4,000	Estanho	ND – 0.16
Potássio	ND – 3,200	Azoto de Nitritos	ND – 1.46
Magnésio	4.0 – 780	Selénio	ND – 1.85
Azoto Amoniacal	ND – 1,200	Cadmio	ND – 0.40
Sulfatos	ND – 1,850	Prata	ND – 1.96
Alumínio	ND - 85.0	Berílio	ND – 0.36
Zinco	ND - 731.0	Mercúrio	ND – 3.00
Manganês	ND - 400.0	Turvação	40 - 500 NTU

Fonte: Bagchi, (1990)

Apesar da variabilidade que possa existir entre diferentes lixiviados, nos aterros sanitários podemos identificar três tipos principais, que são classificados em função do conteúdo de matéria orgânica (medida como CBO₅ e CQO), do seu grau de estabilização e da idade do aterro sanitário (tabela 2).

Tabela 2 - Caracterização de diferentes tipos de lixiviados

Parâmetro de referência	Idade (anos) e tipo de lixiviado		
	< 5 (jovem)	5-10 (médio)	> 10 (velho)
	I (biodegradável)	II (intermédio)	III (estabilizado)
pH	< 6.5	6.5 – 7.5	> 7.5
CQO (g l ⁻¹)	> 20	3 – 15	< 5
CQO/COT	< 2.7	2.0 – 2.7	> 2.0
CBO ₅ /CQO	< 0.5	0.1 – 0.5	< 0.1
Ácidos Gordos Voláteis (% COT)	> 70	5 – 30	< 5
Metais pesados (g l ⁻¹)	2	-	< 50 mg l ⁻¹

Fonte: Robles (2005).

3.3. Estado da arte em tratamento de lixiviados

Na maioria dos países, incluindo Portugal e em particular o Alentejo, a deposição de resíduos em aterro é o processo mais comum para eliminação de resíduos sólidos urbanos. Apesar das inúmeras vantagens que este processo de eliminação de resíduos apresenta, a consequente produção de lixiviados altamente poluídos e de composição e caudal variáveis, quer ao longo do ano quer ao longo dos anos de funcionamento do aterro, apresenta-se como a maior desvantagem deste processo de eliminação de resíduos. A consciencialização do impacte ambiental associado à produção de lixiviados forçou as autoridades a estabelecerem normas cada vez mais restritas para a descarga destas águas residuais no meio hídrico. Por outro lado, a complexidade da composição do lixiviado (caraterísticas recalcitrantes e tóxicas da matéria orgânica, elevadas concentrações em metais e azoto amoniacal, bem como a elevada salinidade e variabilidade de composição de aterro para aterro, bem como com a idade do mesmo) fazem do seu tratamento uma tarefa onerosa, difícil e sem uma solução totalmente eficaz. Em consequência, as atuais Estações de Tratamento convencionais encontram-se sobredimensionadas ou não permitem atingir as metas legais em vigor. As várias soluções implementadas para o tratamento de lixiviados podem ser classificadas em três grupos: transferência de lixiviados que compreende o tratamento conjunto com águas

residuais domésticas ou a recirculação no próprio aterro; processos de biodegradação aeróbia e anaeróbia; processos físico-químicos: oxidação química, adsorção, precipitação química, coagulação/floculação, coagulação/flotação, sedimentação/flotação, *air stripping* e processos de filtração por membrana (Renou, 2008).

O tratamento dos lixiviados através da sua mistura com águas residuais domésticas levanta vários problemas, nomeadamente a sua baixa biodegradabilidade e toxicidade, bem como as elevadas concentrações de metais que podem aumentar a eficiência do tratamento e aumentar a sua concentração no efluente final (Renou, 2008, Lema *et al.*, 1989). A coagulação/floculação é usada como pré-tratamento antes do tratamento biológico ou membrana, em lixiviados jovens (Tatsi *et al.*, 2003) ou um pós-tratamento para lixiviados estabilizados (Schiopu e Gavrilescu, 2010, Tatsi *et al.*, 2003). Devido à limitada eficiência para a remoção de matéria orgânica não é apropriado para um tratamento completo. Os coagulantes usados são normalmente o cloreto férrico que é mais eficiente do que o alumínio na remoção de matéria orgânica para valores acima de 9. Os processos biológicos têm demonstrado ser muito eficazes na remoção de matéria orgânica e azotada para os lixiviados jovens que normalmente apresentam uma razão de CBO/CQO elevada ($> 0,5$). Com o envelhecimento do lixiviado, a presença de compostos refratários (principalmente ácidos húmicos e fúlvicos) tende a limitar muito a eficácia do processo. Por outro lado, a remoção de CQO baixa de 95-79% quando a concentração de N-NH_4^+ aumenta de 50 para 800 mg L^{-1} (Renou, 2008).

Para a remoção de amónia é comumente utilizado o processo de *amónia stripping* a pH alcalino por adição de cal ou NaOH e elevação da temperatura com agitação violenta. Normalmente apenas a amónia é eliminada durante esta etapa como pré ou pós – tratamento. A precipitação química é também usada como pré-tratamento ou pós-tratamento para a remoção do elevado teor de azoto de amónio (NH_4^+). Os iões NH_4^+ são precipitados sob a forma de fosfato de amónio magnésio com a adição de MgCl_2 e Na_2HPO_4 a um pH de 8,5-9. Nestas condições a concentração de amónia é reduzida em 98%. No entanto, para concentrações elevadas de amónia, a amónia remanescente ainda se apresenta acima do limite de descarga no meio hídrico.

A adsorção com Carvão Ativado em coluna ou em pó tem sido utilizada para a remoção de CQO recalcitrante e cor. A principal desvantagem é a necessidade de regeneração frequente de colunas ou equivalentemente um consumo elevado de carvão activado em pó.

A remoção de metais normalmente é realizada numa etapa de precipitação química com cal, atingindo-se remoções superiores a 90%.

As atuais inovações tecnológicas consistem em adaptações das tecnologias convencionais para as tornar mais eficazes e atrativas sob o ponto de vista económico (Renou, 2008). Destaca-se a combinação de tecnologia de separação por membrana e biorreatores que contribuem para trabalhar sistemas muito compactos com uma elevada concentração de biomassa e conseguindo uma baixa produção de lama, com uma excelente qualidade do efluente.

Consequentemente são necessários avanços científicos para desenvolver tecnologias que sejam simples, universais, adaptáveis e cumulativamente possam resolver todos os problemas de contaminação dos lixiviados: variabilidade temporal de composição e volume, matéria orgânica recalcitrante, carácter toxicológico, elevadas concentrações de metais e azoto amoniacal e elevada salinidade.

3.4. Diagnóstico da realidade visada com o presente trabalho

A tabela 3 resume a eficiência das várias tecnologias de tratamento aplicadas a lixiviados (Renou, 2008).

Tabela 3 - Tecnologias utilizadas no tratamento de lixiviados

Processo		Eficiência do Processo no Tipo de Lixiviado			Remoção (%)					Resíduos
		Jovem	Médio	Velho	CBO ₅	CQO	N-KJ	SST	Turvação	
Transferência	Combinado com Efluente Doméstico	Bom	Razoável	Pobre	Depende da ETAR	Excesso biomassa	-	-	-	-
	Reciclagem	Bom	Razoável	Pobre	>90	60-80	-	-	-	-
	Lagunagem	Bom	Razoável	Pobre	80	40-95	>80	30-40	30-40	Lama
Físico-químico	Coagulação/Floculação	Pobre	Razoável	Razoável	-	40-60	<30	>80	>80	Lama
	Precipitação Química	Pobre	Razoável	Pobre	-	<30	<30	30-40	>80	Lama
	Stripping	Pobre	Razoável	Razoável	-	<30	80	-	30-40	NH ₃
	Adsorção	Pobre	Razoável	Bom	>80	70-90	-	-	50-70	-
	Oxidação	Pobre	Razoável	Razoável	-	30-90	-	-	>80	O ₂ Residual
Biológico	Aeróbio	Bom	Razoável	Pobre	>80	60-90	>80	60-80	-	Excesso de biomassa
	Anaeróbio	Bom	Razoável	Pobre	>80	>85	>80	>99	40-60	Excesso de biomassa
Filtração por Membranas	Ultrafiltração	Razoável	-	-	-	50	60-80	>99	>99	Concentrado
	Nanofiltração	Bom	Bom	Bom	80	60-80	60-80	>99	>99	Concentrado
	Osmose Inversa	Bom	Bom	Bom	>90	>90	>90	>99	>99	Concentrado

Como se pode inferir da tabela 3, até à atualidade não existe um processo totalmente eficaz na eliminação simultânea de matéria orgânica, metais, salinidade e azoto amoniacal em tratamento de lixiviados. Para a descarga destas águas residuais no meio hídrico é necessário aplicar várias sequências de tratamento que, ou são onerosas ou não são eficazes durante todo o tempo de vida do aterro, à medida que o lixiviado se vai tornando estabilizado. Atualmente a tecnologia que melhor se adapta às normas de descarga é a osmose inversa, no entanto, dois problemas lhe estão associados: a obstrução frequente das membranas que requer um elevado grau de pré-tratamento ou uma intensa limpeza química das mesmas e que conseqüentemente resulta numa curta vida útil e diminui a produtividade do processo e, por outro lado, a origem de grande volume de concentrado, que tem de ser descarregado ou ainda tratado. Acresce ainda a presença de elevadas concentrações de azoto amoniacal presentes no lixiviado e que requerem remoções quase a 100%, para cumprir a norma de descarga. Assim, a maioria dos lixiviados ao ser tratado por processos de membrana necessita ainda de uma afinação final em relação à remoção do azoto amoniacal.

3.5. Uso de cal em tratamento de lixiviados

A cal é um dos produtos químicos mais versátil do mundo com inúmeras aplicações na indústria, utilização ambiental e química (Dowling *et al.*, 2015). No entanto, a produção de cal no final da década de 1980 reduziu drasticamente com a redução da procura por parte dos principais utilizadores de cal, a indústria de ferro e aço. O rejuvenescimento do uso da cal ocorreu por volta de meados de 1990 com a crescente utilização de cal na proteção do ambiente. A cal foi primordial na melhoria da aplicação industrial através do desenvolvimento e uso de tecnologias "amigas do ambiente". As propriedades antimicrobianas de cal tem sido uma fonte atraente de potenciais desinfetantes não químicos (Dowling *et al.*, 2015).

A tabela 4 (página seguinte) resume as condições de aplicação de cal em tratamento de lixiviados com o objectivo de clarificação. Para além destes usos pode-se destacar o uso de cal em amónia stripping”, para elevação de pH. A cal é utilizada normalmente na forma de cal hidratada e como coagulante, prevendo-se a formação de flocos na etapa de floculação. O pH de trabalho no processo de coagulação/floculação varia entre 9 e 12,3. Os resultados alcançados por esta etapa em relação à remoção de matéria orgânica variam entre 20 e 50% e percentagens de remoção de azoto amoniacal de 11 a 54%.

Renou (2008) estudou o pré-tratamento de lixiviados para posterior afinação por osmose inversa, adicionando uma solução de cal aos lixiviados, num processo de coagulação/floculação com uma concentração de cal que lhe permitisse obter um abaixamento máximo de condutividade por precipitação do carbonato de cálcio (remoção de cálcio e magnésio de 65-98%) e alcalinidade de 80-91% e assim obter um pré-tratamento adequado para a posterior afinação por osmose inversa. No entanto, este processo apenas remove elevadas concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} , removendo concentrações de CQO e N-NH_4^+ muito reduzidas, 0,4-25% 25-56%, respetivamente.

Tratamento de lixiviados por precipitação química, carbonatação e afinação por fitoremediação

Tabela 4 - Caracterização de diferentes tipos de lixiviados após tratamento com cal

Classificação do Lixiviado	Condições Experimentais								Remoção (%)					Produção de Lamas (%)	Referência
	CQO (g/L)	N- NH ₄ ⁺ (g/L)	Tipo de Reagente	Reagente (g/L)	pH	Tempo de Agitação (min.)	Floculação (min.)	Período de Sedimentação (min.)	CQO	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Alcalinidade	N- NH ₄ ⁺		
Jovem	18.5	1.0	Ca(OH) ₂	3.6	10	-	-	1,7	50	19,7	54	43,5	11	5	Keenan <i>et al.</i> , 1983
Jovem	5.94	-	Concentrado de Ca(OH) ₂	1.0	11	15	-	-	4	-	-	-	-	-	Baig <i>et al.</i> , 1999
Jovem pH=9.92	4.6	2.4	Cal empó	4	12.39	5 (300 rpm)	30, (30rpm)	30	-	-	-	-	54	-	Sani <i>et al.</i> , 2014
Médio	5.0	-	Ca(OH) ₂	3.4	9.5	-	0.076 (Polímero)	35	-	-	-	-	-	20	Sharma e Sapienza, 1990
Médio	2.92	0	Concentrado de Ca(OH) ₂	1.0	11	15	-	-	6	-	-	--	-	-	Baig <i>et al.</i> , 1999
Velho	5,5-70,9	0.9-3.1	Ca(OH) ₂	7	12	5 (200rpm)	55 (60 rpm)	60	30-40	-	-	-	-	-	Tatsi <i>et al.</i> , 2003
Velho	0.88	0	Concentrado de Ca(OH) ₂	1.0	11	15	-	-	20	-	-	-	-	-	Baig <i>et al.</i> , 1999
Velho	1.3-1.6	0.37-0.73	200 g Ca(OH) ₂ l ⁻¹	2.0-6.0	-	5 (300 rpm)	30 (30rpm)	30	0.4-25,6	65-94	65-98	80-91	25-56	-	Renou <i>et al.</i> , 2008 e 2009
Velho	2.4	1.2	Ca(OH) ₂ Comercial	24	11	-	-	30	20	-	-	-	13	18	Ferraz <i>et al.</i> , 2013
Velho pH=7.8	5.7	-	Ca(OH) ₂	2	9	3 (120 rpm)	20, (20rpm)	60	21	-	-	-	-	-	Amor <i>et al.</i> , 2015

3.6. Fitorremediação no tratamento de lixiviados

As zonas húmidas artificiais (ZHA) apresentam-se como um método alternativo ou complementar a qualquer tratamento ou afinação para lixiviados de aterro, com uma aplicação barata, simples de operar e com potencial para remover não apenas compostos de carbono e azoto, mas também compostos xenobióticos e metais pesados (Peeverly *et al.*, 1995; Ye *et al.*, 1997). Os processos que ocorrem em ZHA (desencadeados por ação de microrganismos, assimilação e libertação de enzimas pelas plantas ou filtração e adsorção pelo solo) podem ajudar no tratamento de lixiviados removendo compostos orgânicos voláteis por biodegradação e transformando o azoto amoniacal por processos de nitrificação e desnitrificação. Os metais são acumulados pelas hidrófitas principalmente em zonas subterrâneas (Peeverly *et al.*, 1995; Cheng *et al.*, 2002; Obarska *et al.*, 2005), precipitam na forma de sulfuretos e hidróxidos insolúveis, ou são submetidos a processos de permuta iónica nos sedimentos presentes no fundo do leito. As ZHA têm sido aplicadas com sucesso para o tratamento de lixiviados nos EUA (Martin e Johnson, 1995; Kadlec, 2003), e em países europeus (Noruega, Reino Unido, Eslovênia, Suécia) (Peeverly *et al.*, 1995; Maehlum, 1995; Bulc, 2006).

3.6.1. Classificação das ZHA

As ZHA são classificadas de acordo com o tipo de meio em que vivem as plantas dominantes que as povoam. Estas plantas são vulgarmente designadas por macrófitas e podem ser distinguidas em três categorias: emergentes, flutuantes e submersas. Em termos operativos, podem ser classificadas pela forma como o efluente as percorre, dividindo-se em sistemas de fluxo superficial e fluxo sub-superficial que poderá ser em movimento vertical ou horizontal. Nos estudos desta tese será utilizado um sistema com escoamento em modo sub-superficial vertical descendente (figura 1), onde a água residual a tratar é distribuída à superfície e percola na vertical, infiltrando-se rapidamente, até ser recolhida inferiormente junto à base do leito. Estes sistemas são utilizados tanto para remoção de MO, como para a nitrificação, no entanto apresentam pouca capacidade de promover condições ótimas para a ocorrência de desnitrificação e remoção de sólidos suspensos (Vymazal, 2003).

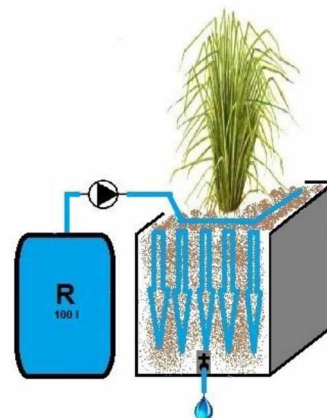


Figura 1 - Esquema de fluxo sub-superficial vertical descendente.

Matriz de Suporte

A matriz suporta a vegetação, fornece área para a fixação de microrganismos, e está ainda associada aos mecanismos físicos e químicos de tratamento. Afeta a capacidade de tratamento através do tempo de retenção hidráulico, condutividade hidráulica, superfície de contacto dos microrganismos com a água e da disponibilidade de oxigénio. A seleção do substrato é feita com base em critérios económicos, exigências de tratamento e tipo de fluxo hidráulico. Em sistemas com escoamento hidráulico em superfície livre habitualmente é utilizado o solo natural, em sistemas de fluxo sub-superficial basicamente são utilizados dois tipos de substrato: gravilha e/ou areia ou solo (Steiner e Freeman, 1989).

Nos leitos com escoamento sub-superficial vertical a seleção do material de enchimento é de extrema importância, dado que pode afetar a carga hidráulica a aplicar e também condicionar a taxa de transferência de oxigénio para o interior do leito. As características do material de enchimento e as propriedades da água residual a tratar interferem com a colmatação dos leitos. Sendo então necessário escolher um material que seja pouco suscetível à colmatação. Os agregados leves de argila expandida (figura 2) apresentam grande porosidade e condutividade hidráulica, existindo agregados com capacidade de adsorção de fósforo (Johansson, 1997; Brix *et al.*, 2001). Nestes materiais, a alta porosidade associada a área de superfície específica permite um melhor desenvolvimento e fixação do biofilme microbiano (Metcalf e Eddy, 2003; Lekang e Kleppe, 2000). Possuem a capacidade de reter algumas das substâncias presentes no afluente, através de fenómenos de adsorção, troca iónica ou outros processos físico-químicas. São bastante utilizados em filtros para o tratamento de águas de consumo ou águas residuais e começaram a ser utilizados em ZHA, como matriz de suporte.



Figura 2 - Agregados leves de argila expandida

Componente vegetativa da ZHA

As plantas (organismos fotoautotróficos) utilizam a energia solar e o carbono inorgânico, para produzirem matéria orgânica (MO), posteriormente utilizada por outros organismos heterotróficos (bactérias, fungos, macroinvertebrados), apresentando uma grande produtividade associada à grande capacidade de decompor e transformar MO e outras substâncias. São um elemento essencial na constituição das ZHA, apesar de alguns

processos, que ocorrem no interior destas, serem de natureza física e microbiológica, possuem várias funções relativamente ao tratamento dos efluentes (Brix, 2003).

Para os estudos de fitorremediação desta tese foi utilizada a *Vetiveria zizanioides* (figura 3), que é uma macrófita emergente por ser enraizada no substrato e cujas folhas se encontram fora de água. Em geral produz caules aéreos, folhas, raízes extensas e sistemas de rizomas. Esta planta é considerada intermédia entre terrestre e aquática e é muito produtiva, uma vez que aproveita as vantagens do meio terrestre e aquático, ou seja, não sofre limitações de água e tem um maior acesso à luz que as plantas submersas.

A *Vetiveria zizanioides* tem bastante resistência a condições de acidez ou basicidade, pelo que pode resistir a gamas de pH entre 3 e 10,5 e valores elevados de concentrações de metais pesados (As, Cd, Pb, Hg, Ni, Se e Zn) (Truong e Hart, 2001). Em solos salinos a sua produtividade diminui a partir de 8 mS cm^{-1} , mas consegue sobreviver até 46 mS cm^{-1} (Truong *et al.*, 2002). No entanto, há registo de não ter sobrevivido em testes com condutividade elétrica (CE) entre 14 a 16 mS cm^{-1} devido à conjugação de elevadas condutividades com alagamento e falta de oxigénio (Klomjek e Nitisoravut, 2005).

Foi aplicada no tratamento de lixiviados (Lin *et al.*, 2003), com CQO de 841 a 1668 mg l^{-1} e azoto amoniacal de 26 a 851 mg l^{-1} . Lin *et al.* (2003) observaram que quando a CQO e o azoto amoniacal foram de 1465 e 711 mg l^{-1} , respetivamente, o crescimento da planta foi afetado, mas quando a CQO e o azoto amoniacal foram ligeiramente inferiores, e de 1291 e 383 mg l^{-1} , não se notaram efeitos nefastos sobre o crescimento das plantas. Também concluíram que concentrações de CQO e azoto amoniacal superiores às referidas foram tóxicas para a planta. Xia *et al.*, (2002) também constatarem a possibilidade de tratar lixiviados com teores de CQO de 1120 mg l^{-1} e azoto amoniacal de 314 mg l^{-1} sem afetar o crescimento da planta.

Apresenta um crescimento rápido e em ambientes tropicais, quentes e húmidos, pode produzir teores em biomassa matéria seca de $100 \text{ a } 132 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. A esta taxa de produção corresponde uma assimilação de azoto até $1920 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Para cargas de azoto aplicadas até $6 \text{ t N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ não foram notados efeitos nefastos no crescimento da planta, embora tenha sido possível aplicar cargas até $10 \text{ t N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ (Almeida, 2012).



Figura 3 - *Vetiveria zizanioides*

4. Materiais e Métodos

4.1. Instalações e Procedimentos Experimentais

4.1.1. Recolha do Lixiviado de Aterro Sanitário

O lixiviado utilizado neste estudo foi proveniente do aterro sanitário de resíduos não perigosos da AMCAL, localizado em Vila Ruiva, concelho de Cuba, distrito de Beja. As amostras foram recolhidas (datas de recolha) na entrada da lagoa de equalização e transportadas para o laboratório com recurso a recipientes de PVC (cloreto de polivinila) de 5 a 100 litros de capacidade. As amostras foram guardadas no laboratório até à sua análise e tratamento.

4.1.2. Ensaios de Precipitação Química Básica

Os lixiviados foram tratados através de aplicação de processos de precipitação química básica (PQB). Estes processos consistem na adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para a obtenção de uma amostra tamponada, com agitação rápida de 300 rpm. Após a interrupção das agitações as amostras sedimentaram durante 2 horas e procedeu-se á separação da amostra sobrenadante e das lamas resultantes do processo.

4.1.3. Ensaios de Sedimentação

Os ensaios de sedimentação foram realizados em provetas normalizadas, com 34 cm de altura e 1 litro de capacidade, lendo-se o volume de sólidos ao longo do tempo.

4.1.4. Ensaios de Carbonatação

O sobrenadante da PQB foi sujeito a ensaios de carbonatação, utilizando um volume de amostra compreendido entre 3 e 4 L sem agitação de forma a permitir a formação e sedimentação dos precipitados. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente em contacto com a atmosfera, sendo a área superficial de contacto de 169 cm². As amostras foram extraídas ao longo do tempo para determinação de: pH, condutividade elétrica, potencial redox, absorvâncias características, CQO, CBO₅, fósforo, dureza total, dureza cálcica, alcalinidade, fluoretos, cloretos, sulfatos, nitritos, nitratos, azoto amoniacal, azoto kjeldhal, zinco, ferro, manganês, crómio, cobre e chumbo. No final dos ensaios determinou-se a massa seca de precipitado formado e procedeu-se à sua

caracterização: pH, condutividade elétrica, matéria orgânica, zinco, ferro, manganês, crómio, cobre, chumbo, ureia, azoto kjeldhal e azoto amoniacal.

4.1.5. Ensaio de Coagulação-Floculação

Os ensaios de coagulação-floculação foram realizados com FeCl_3 (Cloreto de Ferro) em copos de precipitação de 1 L de capacidade num equipamento *jar-test Qlabo ISCO*, determinando-se a concentração ótima de operação para cada processo de tratamento. O equipamento dispõe de seis agitadores com velocidade e tempo de agitação reguláveis. A coagulação-floculação ocorreu em duas fases: agitação rápida de 190 rpm durante 1 minuto e em seguida uma agitação lenta de 25 rpm durante 20 minutos.

4.1.6. Ensaio de Fitoremediação

Os ensaios de fitoremediação foram elaborados em dois leitos de plantas *Vetiveria zizanioides* com $0,24\text{m}^2$ e $0,7\text{m}$ de altura. As amostras sofreram uma diluição de 1:4 e um abaixamento de pH para ≈ 7 com recurso a H_2SO_4 sendo colocadas de seguida num recipiente de 100 L que alimenta os dois leitos em série a um caudal de $\pm 15\text{ ml/min}$ no primeiro leito e de $\pm 12\text{ ml/min}$ no segundo, uniformemente distribuindo a amostra por toda a superfície do leito (a carga hidráulica aplicada foi de $\pm 90\text{ l m}^{-2}\text{ d}^{-1}$). A manutenção dos leitos (verificar o estado geral das plantas e do circuito hidráulico, ajustar caudais, distribuição de caudal, verificar se as bombas estavam a funcionar corretamente e completamente submersas) foi realizada 3 a 4 vezes por dia e o reservatório foi atestado de 2 em 2 dias. As amostras eram recolhidas no início da manhã de todos os dias (exceto fins-de-semana) à entrada e saída da série de 2 leitos, sendo posteriormente caracterizadas ao longo do dia. Ambos os ensaios foram efetuados com temperaturas médias do ar a rondar os 35°C .

4.2. Métodos e Técnicas Experimentais

4.2.1. Caracterização Físico-química de Lixiviado Bruto e Tratado

Absorvâncias Características

Determinados compostos apresentam elevada capacidade para absorver radiação em determinada região, assim procedeu-se à determinação da absorvância a determinados comprimentos de onda, tais como, Abs 254 nm (para a região ultravioleta em células de

quartzo de 1 cm de caminho ótico) e 410 nm (em células de vidro de 1 cm de caminho ótico). As leituras foram efetuadas em espectrofotômetro *Ultrospec 2100pro*. O comprimento de onda de 254 nm é característico para compostos orgânicos de elevado peso molecular com alto grau de aromaticidade, elevado número de duplas e triplas ligações, e grupos fenólicos. Estabelecem reações de substituição e oxidação com o cloro para formação de subprodutos de desinfecção (substâncias húmicas, fúlvicas e compostos aromáticos). O comprimento de onda de 410 nm é característico para compostos responsáveis pela cor (APHA, 1998; Rivas *et al.*, 2004; Rivas *et al.*, 2005).

pH, Potencial Redox e Condutividade Elétrica

O pH e o potencial redox determinaram-se potenciometricamente em medidor de pH *WTW inoLab* com os elétrodos *SenTix 41* e *SenTix ORP*. A condutividade elétrica determinou-se num condutivímetro *JENWAY 4510*.

Carência Química de Oxigénio

A CQO determinou-se através do método espectrofotométrico em células de quartzo a 600 nm, baseado na oxidação com dicromato de potássio (redução do ião dicromato para ião crómio de cor verde) em meio acidificado por ácido sulfúrico à temperatura de 150 ± 2 °C durante 2 horas em digestor *WPA Hydrocheck HC 6016* e em presença de sulfato de prata como catalisador (Sawyer *et al.*, 1994; APHA, 1998). Para evitar as interferências do ião cloreto presente, a digestão ocorre na presença de sulfato de mercúrio (II) com precipitação de cloreto de mercúrio o qual se elimina por sedimentação, filtração ou centrifugação. A reta de calibração foi determinada utilizando hidrogenoftalato de potássio seco a 105 °C durante 2 horas como solução padrão.

Carência Bioquímica de Oxigénio

A CBO₅ determinou-se utilizando o método respirométrico (Sistema manométrico) (Metcalf e Eddy, 2003), num sistema *WTW OxiTop®* com condições controladas de temperatura (20 ± 1 °C), pH (6,5 – 7,5), ausência de luz e agitação magnética em placa *WTW OxiTop®/S 12*, com um período de incubação de 5 dias. O sistema *WTW OxiTop®* dispõe de um sistema de registo e armazenamento das leituras de CBO por conversão da medida de pressão por sensores eletrónicos. O consumo de oxigénio pelos microrganismos durante a oxidação da matéria orgânica conduz à libertação de dióxido de carbono, adsorvido pelo NaOH adicionado na tampa de borracha.

Fósforo Total

O conteúdo de fósforo total determinou-se por medição da intensidade de coloração amarela a 470 nm num espectrofotómetro *Ultrospec 2100pro* desenvolvida pelas amostras através do método espectrofotométrico. Este método baseia-se na reação dos ortofosfatos com a solução de Vanadato-molibdato (Sawyer *et al.*, 1994; APHA, 1998; Metcalf e Eddy, 2003), com formação de ácido vanadomolibdofosfórico. Para converter os polifosfatos e fosfatos orgânicos a ortofosfatos as amostras foram sujeitas a digestão seca com ácido clorídrico 6 M, depois de calcinação a 600 °C em mufla *P Selecta-Horn 186331*.

Metais

Após digestão da amostra de resíduo orgânico por via húmida utilizando água-régia, para destruição da matéria orgânica e solubilização dos metais, fez-se a determinação dos metais pesados por espectrofotometria de absorção atómica com atomização por chama, utilizando a lâmpada de cátodo oco adequada.

Azoto Kjeldahl

O azoto (orgânico e amoniacal, não incluindo nitritos e nitratos) foi determinado através do método Kjeldhal (Sawyer *et al.*, 1994; APHA, 1998; Metcalf e Eddy, 2003), que se baseia na mineralização dos compostos orgânicos contidos nas amostras em meio ácido (ácido sulfúrico concentrado), a quente e na presença de um catalisador metálico (sulfato de cobre, óxido de titânio, ácido esteárico e sulfato de potássio). A digestão em P-SELECTA BLOC *DIGEST 6* conduziu à conversão de todo o azoto em azoto amoniacal, o qual foi posteriormente destilado em meio alcalino e corrente de vapor em *BÜCHI Distillation Unit B-316*. O azoto foi recolhido numa solução de ácido bórico (2%) com indicador de *Tashiro*, sendo depois doseado por titulação com uma solução de ácido clorídrico de título conhecido.

Azoto Amoniacal

O azoto amoniacal determinou-se por destilação em corrente de vapor em *BÜCHI Distillation Unit B-316*, depois de alcalinização do meio (Sawyer *et al.*, 1994; APHA, 1998; Metcalf e Eddy, 2003) até pH de aproximadamente 9,5 com recurso a uma solução tampão de tetraborato de sódio 0,0125 M e hidróxido de sódio 6 N. O azoto é recolhido numa solução de ácido bórico (2%) na presença de indicador de *Tashiro*, para posterior titulação com uma solução de ácido clorídrico de título conhecido.

Nitratos

Os nitratos foram determinados pelo método do salicilato que se baseia na formação, em meio ácido e com aquecimento, dos iões NO_2^+ , que reagem com salicilato, em meio básico, formando principalmente um composto nitrobenzóico de cor amarela (Rodier, 1989). A intensidade desta coloração a 420 nm foi medida num espectrofotómetro *Ultrospec 2100pro*.

Nitritos

O ião nitrito determinou-se por medição da intensidade de coloração púrpura avermelhada a 543 nm num espectrofotómetro *Ultrospec 2100pro* desenvolvida pelas amostras através do método espectrofotométrico. Está técnica permite formar um composto de coloração púrpura avermelhada a um pH entre 2,0 e 2,5, devido ao acoplamento que faz entre o reagente N-(1-naftil)-etilenodiamina dihidroclorética e o reagente de sulfanilamida (Rodier, 1989). O sistema corado obedece à Lei de Lambert-Beer, usando um percurso ótico de 1 cm e um comprimento de onda de 543 nm, até concentrações de $180 \mu\text{g NO}_2^- \text{ l}^{-1}$.

Oxigénio Dissolvido

O oxigénio dissolvido foi determinado pelo método de Winkler. Após a colheita da amostra, adicionou-se um conservante constituído por soluções contendo os iões Mn^{2+} , I^- e HO^- . O ião Mn^{2+} é oxidado a Mn^{3+} . O aparecimento de um precipitado indica o final da reação. O precipitado dissolve-se em meio ácido e o ião Mn^{3+} reduz-se, originando iodo que é em seguida titulado com solução-padrão de tiosulfato de sódio, na presença da solução indicadora de amido (Standard Methods, 1995).

Dureza Total, Cálcica e Magnesiana

O cálcio e o magnésio foram determinados por volumetria de complexação com ácido etilenodiaminotetracético – EDTA (APHA, 1998). A determinação total dos dois iões foi realizada com recurso à determinação da dureza total, na presença de indicador Negro de Eriocromo T e solução tampão de dureza (EDTA + sulfato de magnésio + NH_4Cl + amónia concentrada + água destilada). A avaliação da dureza cálcica foi efetuada na presença de indicador *Calcon* em condições básicas (adição de 5 ml de NaOH com obtenção de pH de aproximadamente 12), após precipitação de hidróxido de magnésio e

adição de trietanolamina para minimizar as interferências de ferro, cobre e manganês. A dureza magnésiana foi determinada pela diferença entre a dureza total e cálcica.

Alcalinidade

A determinação da alcalinidade foi efetuada por volumetria, utilizando uma solução padronizada de ácido clorídrico (APHA, 1998), em duas fases. A primeira fase ocorreu na presença de indicador de fenolftaleína (alcalinidade à fenolftaleína) com alteração de coloração rosa para incolor. Seguindo-se, a adição de indicador de alaranjado de metilo e titulação novamente com ácido clorídrico (alteração de coloração amarela para alaranjado), permitindo a determinação da alcalinidade total.

4.2.2. Caracterização Físico-química de Lamas

Matéria Seca

A matéria seca determinou-se pelo método gravimétrico, que se baseia na determinação da diferença de massa das amostras, antes e depois de evaporação em estufa *memmert* a 105 °C até massa constante em cadinho de porcelana (Sawyer *et al.*, 1994; Varennes, 2003).

Matéria Orgânica

A matéria orgânica determinou-se através do método de calcinação a 550 °C em mufla *P Selecta-Horn 186331* durante 6 horas, baseando-se na perda de massa das amostras depois de evaporação em estufa (Sawyer *et al.*, 1994) a 105 °C.

pH e Condutividade Elétrica

O pH e a condutividade elétrica das lamas determinaram-se potenciometricamente usando uma relação de lama:água = 1:2,5 em massa (depois de um tempo de contacto de 1 hora no agitador horizontal *P SELECTA UNITRONIC 320 OR*) em medidor de pH *WTW inoLab* com o eletrodo *SenTix 41* e condutivímetro *JENWAY 4510*.

Metais

Após a obtenção do lixiviado da amostra, faz-se a determinação dos metais por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama, onde a solução do elemento em estudo é aspirada para uma chama na forma de aerossol gerado por intermédio de um nebulizador. Observa-se a formação de uma população de átomos livres no estado fundamental que irão absorver energia proveniente da lâmpada (absorção de ressonância), sendo comparada a intensidade dessa radiação antes e depois de ter atravessado a chama.

Ureia

A ureia foi determinada pelo método da urease, presente na EN-15604 (2009). A ureia presente na amostra é convertida em azoto amoniacal através da urease. A amônia é neutralizada por uma quantidade conhecida e em excesso de ácido clorídrico. O excesso de ácido clorídrico é determinado e a quantidade de ureia é calculada pelo do conhecimento do número de equivalentes de ácido clorídrico neutralizado pela amônia, através de titulação com NaOH até pH 5,4 (figura 4).



Figura 4 - Duas montagens laboratoriais para determinação de ureia

Azoto Kjeldahl

O azoto kjeldahl foi determinado através do método Kjeldhal, tendo sido já referido em 4.2.1..

Azoto Amoniacal

O azoto amoniacal determinou-se por destilação em corrente de vapor, tendo sido já referido em 4.2.1..

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização físico-química do lixiviado da AMCAL

Na tabela 5 encontra-se a caracterização do lixiviado do aterro sanitário da AMCAL, em valores médios (n=3) e respectivos desvios padrões, utilizado neste trabalho.

Tabela 5 - Caracterização do lixiviado bruto

Parâmetros	Unidades	Lixiviado Bruto	
		Média (n=3)	Desvio P.
pH	-	8,13	0,03
Condutividade E.	mS/cm	19,7	0,3
Potencial Redox	mV	19	4
Abs ₂₅₄	-	>3	-
Abs ₄₁₀	-	1,111	0,002
CQO	mg O ₂ /l	1328	69
CBO ₅	mg O ₂ /l	958	443
Fósforo	mg P/l	15	5
Dureza Total	mg CaCO ₃ /l	932	198
Dureza Cálcica	mg CaCO ₃ /l	693	14
Dureza Magnésiana	mg CaCO ₃ /l	238	211
Alcalinidade A.M.	mg CaCO ₃ /l	8378	879
Alcalinidade Fenolf.	mg CaCO ₃ /l	<0,1	-
Fluoretos	mg F ⁻ /l	<0,1	-
Cloretos	mg Cl ⁻ /l	2617	2
Sulfatos	mg SO ₄ ²⁻ /l	138	33
Nitritos	mg NO ₂ ⁻ /l	3,25	3,25
Nitratos	mg NO ₃ ⁻ /l	6,35	4,75
Azoto Amoniacal	mg N-NH ₄ ⁺ /l	1060	8
Azoto Kjeldhal	mg N-Kj/l	1201	9
Azoto Orgânico	mg N/l	142	7,5
Zinco	mg Zn/l	0,33	-
Ferro	mg Fe/l	16,46	-
Manganês	mg Mn/l	0,75	-
Crômio	mg Cr/l	0,45	-
Cobre	mg Cu/l	0,14	-
Chumbo	mg Pb/l	0,05	-

A tabela 6 apresenta a gama de valores médios que o lixiviado apresentava nos anos de 2003 a 2008 (Monteiro, 2009) e nos anos de 2012 e 2013 (segundo dados analíticos fornecidos pela AMCAL).

Tabela 6 - Caracterização do lixiviado, utilizado nesta tese, em anos anteriores

Parâmetros	2003 a 2008	2012	2013
	Gama de valores médios	Gama de valores mensais	
pH	7, 3 – 7,9	8,3-9,4	8,2-8,8
Condutividade (mS cm ⁻¹ 20°C)	8,9-15, 2	10,9-25,2	8,9-22,0
CQO (mg l ⁻¹)	1155 – 2708	1943-4554	1100-5100
CBO ₅ (mg l ⁻¹)	277 – 470	320-2164	670-2200
Azoto amoniacal(mg l ⁻¹)	233 – 639	41-2558	6,7-1200
Cloretos (mg l ⁻¹)	1232 – 4918	662-4424	1500-3800
Fósforo total (mg l ⁻¹)	0,3-9,3 - 70	0,9-2629	3,8-17
Cálcio (mg l ⁻¹)	104-2406	77-145	84-94
Magnésio (mg l ⁻¹)	44 – 496	120-137	120-150
Potássio (mg l ⁻¹)	24 1755	1880-4140	260-3700
Sódio (mg l ⁻¹)	48 – 1882	980-1800	1300-1400
Sulfatos (mg l ⁻¹)	18 – 660	479-3004	170-1400
Ferro (mg l ⁻¹)	4 - 9,9	2,7-29,0	4,8-41

Ao confrontarmos os dados da tabela 5 com os dados históricos de caracterização dos lixiviados da AMCAL (tabela 6), verificamos que o pH aumenta ao longo dos anos o que é típico de um lixiviados estabilizado. Os valores típicos de condutividade presentes em lixiviados de aterros com idade até um ano, variam entre 600 a 9 000 µS/cm, os quais tendem a decrescer à medida que se verifica uma estabilização da matéria orgânica (Monteiro, 2009). Como podemos ver o lixiviado da AMCAL apresenta desde 2003 valores muito elevados de condutividade, indiciando tratar-se de lixiviados estabilizados. Os valores de CQO também se apresentam muito baixos e dentro da gama de valores para os lixiviados estabilizados. No entanto os valores de CBO₅ encontrados muito diferem da gama de valores médios obtidos de 2003 a 2009, mas assemelham-se às gamas de valores fornecidos pela AMCAL para os anos de 2012 e 2013. Tal fato poderá estar relacionado com novas células em funcionamento do aterro que lhe confirmam um certo grau de biodegradabilidade. Se avaliarmos o índice de biodegradabilidade do lixiviado estudado (CBO₅/CQO) obtemos um valor muito próximo de 1, o que indica que este lixiviado é biodegradável. Tal fato muito difere de todos os dados encontrados na bibliografia. Por outro lado, muito difere dos outros parâmetros analisados que indiciam estramos na presença de um lixiviado estabilizado. Também os elevados valores de azoto amoniacal mais uma vez indiciam a presença de um lixiviados estabilizado (tabela 2).

A pesquisa dos cloretos em lixiviados de RSU é um indicador importante, uma vez que o aumento da concentração deste parâmetro pode constituir um fator limitante ao desenvolvimento dos processos de tratamento por via biológica, devido ao seu efeito osmótico sobre os microrganismos (Monteiro , 2009). No caso das concentrações de cloretos encontrados são muito elevadas e dentro dos valores típicos.

5.2. Sequências de tratamento utilizadas neste trabalho

Pela necessidade de encontrar um tratamento eficaz e barato procedeu-se à elaboração de várias linhas de tratamento que se encontram resumidas na figura 5.

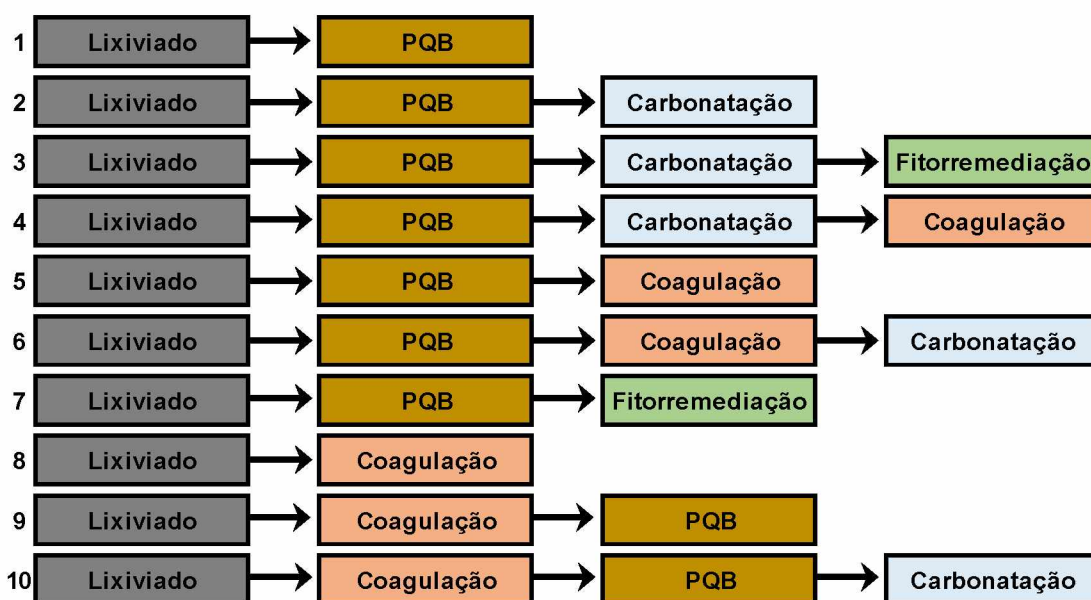


Figura 5 - Linhas de tratamento utilizadas nesta tese

Foi aplicada cal ao lixiviado, até tamponar, obtendo uma PQB (1). Devido aos altos valores de pH aplicou-se uma etapa de carbonatação com CO_2 atmosférico (2) para que se obtivesse o abaixamento de pH sem recurso a reagentes e ao mesmo tempo se recuperasse a cal aplicada no tratamento sob a forma de carbonato de cálcio. Simultaneamente procedia-se ao sequestro de CO_2 atmosférico, transformando-o em carbonato de cálcio.. Por forma a afinar os dois últimos tratamentos recorreu-se a fitorremediação com *Vetiveria Zizanioides* (3) e a uma coagulação/floculação com Cloreto de Ferro (4). Foi ainda estudada a aplicação de uma PQB precedida de coagulação/floculação (5) e afinada com carbonatação (6). Tentou-se também perceber qual seria a reação de *Vetiveria Zizanioides* imediatamente após PQB (7). Por fim foram estudadas linhas de tratamento com coagulação/floculação (8) como pré-tratamento de PQB (9) afinada por carbonatação (10).

5.3. Aplicação de processos de precipitação química básica

Numa fase inicial desta investigação percebeu-se que a solução de cal, utilizada para PQB, obtida pela diluição de cal viva em pó (CaO) permitia obter melhores resultados que a solução diluída com cal hidratada em pó (Ca(OH)_2), ambas em concentração de 200 g l^{-1} . Desta forma a solução de cal utilizada em todos os ensaios foi obtida através da aplicação de cal viva a água da torneira, numa concentração de 200 g l^{-1} . Foi também utilizada uma agitação rápida de 300 RPM em todos os ensaios de PQB. Esta velocidade de agitação é a mais baixa velocidade de agitação possível para homogeneizar a solução de cal em toda a amostra a tratar (figura 6), uma agitação superior destrói os flóculos formados reduzindo a eficiência do tratamento.

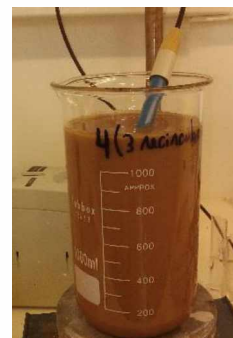


Figura 6 - Tratamento do lixiviado por PQB

De forma a perceber que quantidade de cal a aplicar ao lixiviado permitia obter melhores percentagens de remoção de matéria orgânica, foram efetuados dois estudos (figura 7): o primeiro com seis ensaios, com agitação durante 50 minutos e com aplicação de 50, 100, 120, 140, 160 e 200 ml de solução de cal (200 g l^{-1}) a 1 litro de lixiviado; no segundo fizeram-se ensaios com sete diferentes tempos de agitação (2, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos) aplicando ao lixiviado 160 ml de solução de cal (200 g l^{-1}).



Figura 7 - Seis ensaios com diferentes quantidades de cal aplicada (esquerda) e sete ensaios com diferentes tempos de agitação (direita).

5.3.1. Estudo da influência da quantidade de reagente aplicado

De forma a perceber a influência de quantidade na etapa de precipitação, realizaram-se 6 ensaios onde se monitorizou o pH, condutividade elétrica, Azoto Amoniacal, CQO, absorvâncias 410 e 254 dos sobrenadantes obtidos. Os resultados encontra-se resumidos nos gráficos da figura 8.

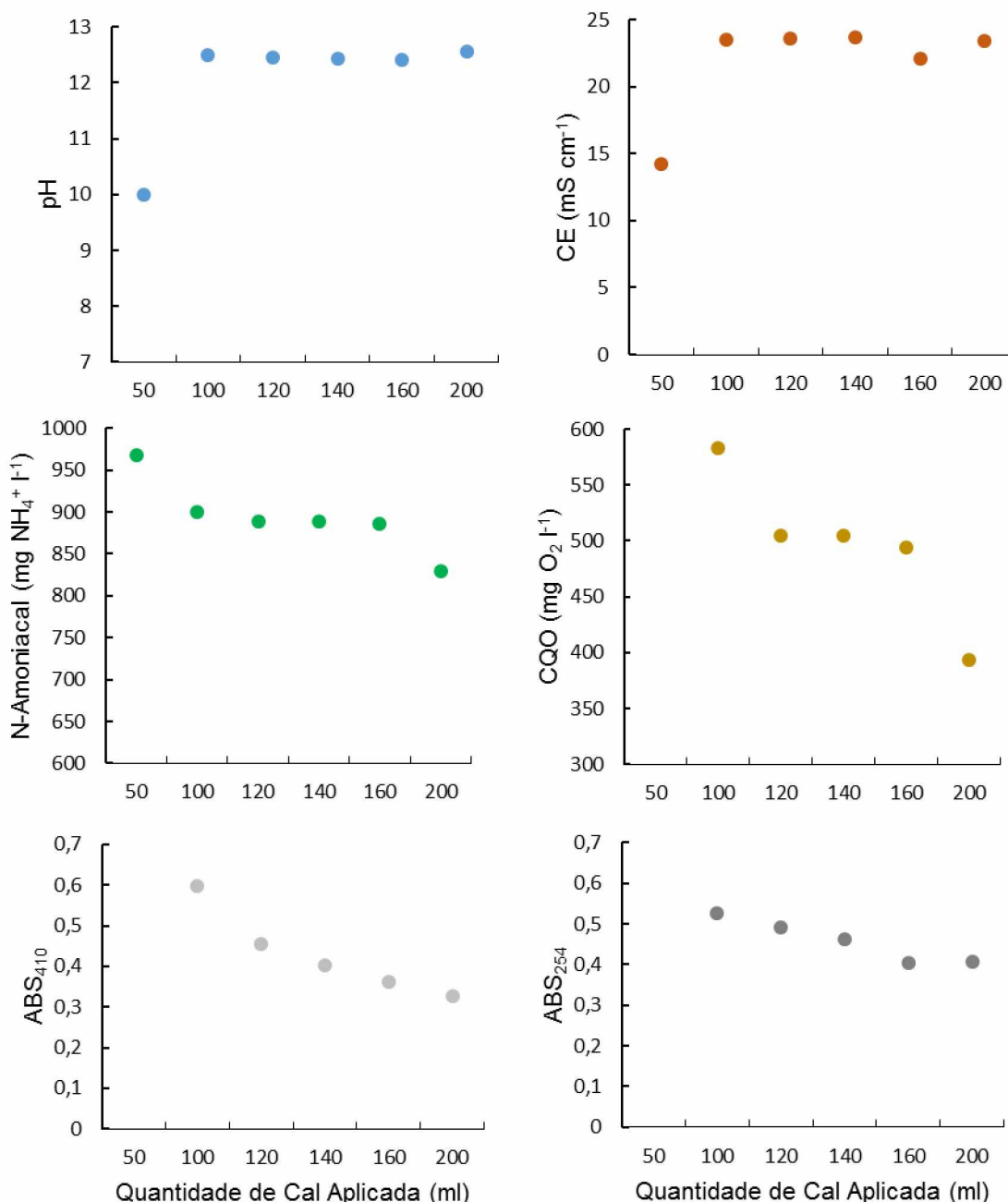


Figura 8 - Estudo da influência da quantidade de cal aplicada durante a etapa de precipitação química durante 50 minutos de agitação.

Pode-se observar que o ensaio de 50 ml de solução de cal apresenta um valor de pH de 10,0. Os restantes ensaios representam uma amostra já tamponada a valores de pH entre 12,42 e 12,55.

O gráfico representativo dos valores de condutividade elétrica, muito idêntico ao gráfico de pH, mostra que o ensaio de 50 ml de solução de cal apresenta valores de 14 mS cm⁻¹ enquanto os restantes ensaios encontram-se na gama 22-24 mS cm⁻¹.

Podemos encontrar uma tendência no gráfico de azoto amoniacal, mostrando que quanta mais cal for adicionada maior será a remoção de NH₄⁺, no entanto são valores quase insignificantes. No ensaio de 50 ml de solução de cal é-nos apresentado um valor de 968 mg NH₄⁺ l⁻¹ enquanto no ensaio de 200 ml um valor de 830 mg NH₄⁺ l⁻¹, que representa uma descida de cerca de 14% entre o primeiro e o último ensaio.

O gráfico da CQO mostra-nos também que quanta mais cal adicionada maior será a remoção. O ensaio de 50 ml de solução de cal apresenta valores superiores a 1000 mg O₂ l⁻¹, o ensaio de 100 ml 583 mg O₂ l⁻¹, os ensaios de 120 ml a 160 ml valores na ordem de 500 mg O₂ l⁻¹ e o ensaio de 200 ml apresentou um valor de 394 mg O₂ l⁻¹.

Em relação à absorvância 410, representativa da intensidade da cor, o gráfico mostra que quanta mais cal for aplicada maior será a clarificação do lixiviado. O primeiro ensaio apresenta valores >3, enquanto o ensaio de 200 ml de solução de cal apresenta um valor de absorvância 410 de 0,328.

A absorvância 254, representativa dos compostos fenólicos e ligações duplas, mostra que o primeiro ensaio de 50 ml de solução de cal aplicada apresentou valores >1, por outro lado o melhor ensaio foi o de 160 ml.

Em análise geral à influência da quantidade de cal aplicada ao lixiviado permitindo uma PQB, podemos afirmar que quanto mais cal for aplicada melhores são os resultados para azoto amoniacal, CQO e absorvância 410. Por outro lado a absorvância 254 mostra que 160 ml de solução de cal é a quantidade que apresenta melhores resultados neste parâmetro.

Influência do reagente aplicado na etapa de sedimentação

A figura 9 apresenta a influência da quantidade de cal aplicada ao lixiviado na sedimentação das lamas obtidas por PQB e na quantidade de lamas obtidas.

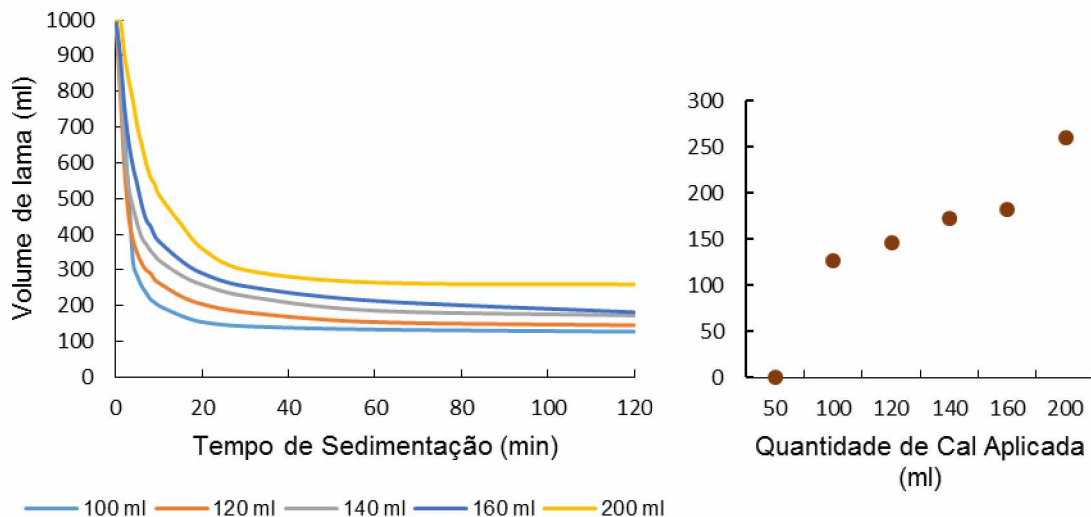


Figura 9 - Influência da quantidade de cal aplicada na sedimentabilidade das lamas obtidas por PQ (gráfico da Esquerda) e da quantidade de lama final formada após 120 minutos de sedimentação (gráfico da direita).

Como podemos observar dos gráficos da figura 9 a quantidade de reagente influencia o volume de lama obtido e na sedimentabilidade da mesma. Obtemos a compactação das lamas (figura 10) mais rapidamente quanto menor for a quantidade de cal adicionada. Também a quantidade de lama formada parece variar quase linearmente com a quantidade de cal aplicada. Ao aplicar a dose de cal selecionada no ponto anterior (160 mL) a % de lama relativamente ao volume de água tratada é de cerca de 20%.

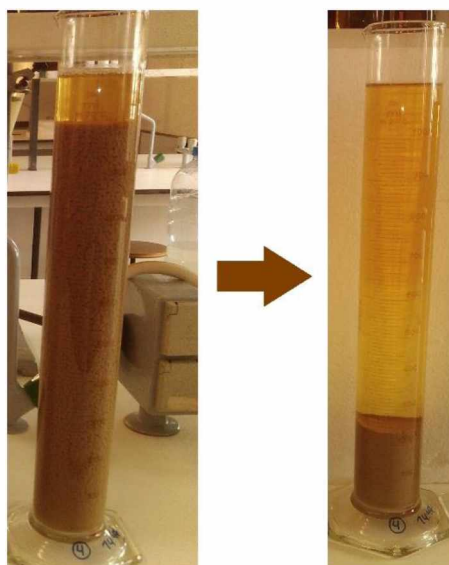


Figura 10 - Compactação de lamas após tratamento por PQB ao lixiviado

5.3.2. Estudo da influência do tempo de agitação

Escolhida a melhor concentração de solução de cal a adicionar ao lixiviado, 160 mL/L, estudou-se a influência do tempo de agitação, aplicando sete diferentes tempos de agitação e monitorizando os seguintes parâmetros: pH, condutividade elétrica, Azoto Amoniacal, CQO, absorvâncias 410 e 254. Os resultados obtidos encontra-se resumidos nos gráficos da figura 11.

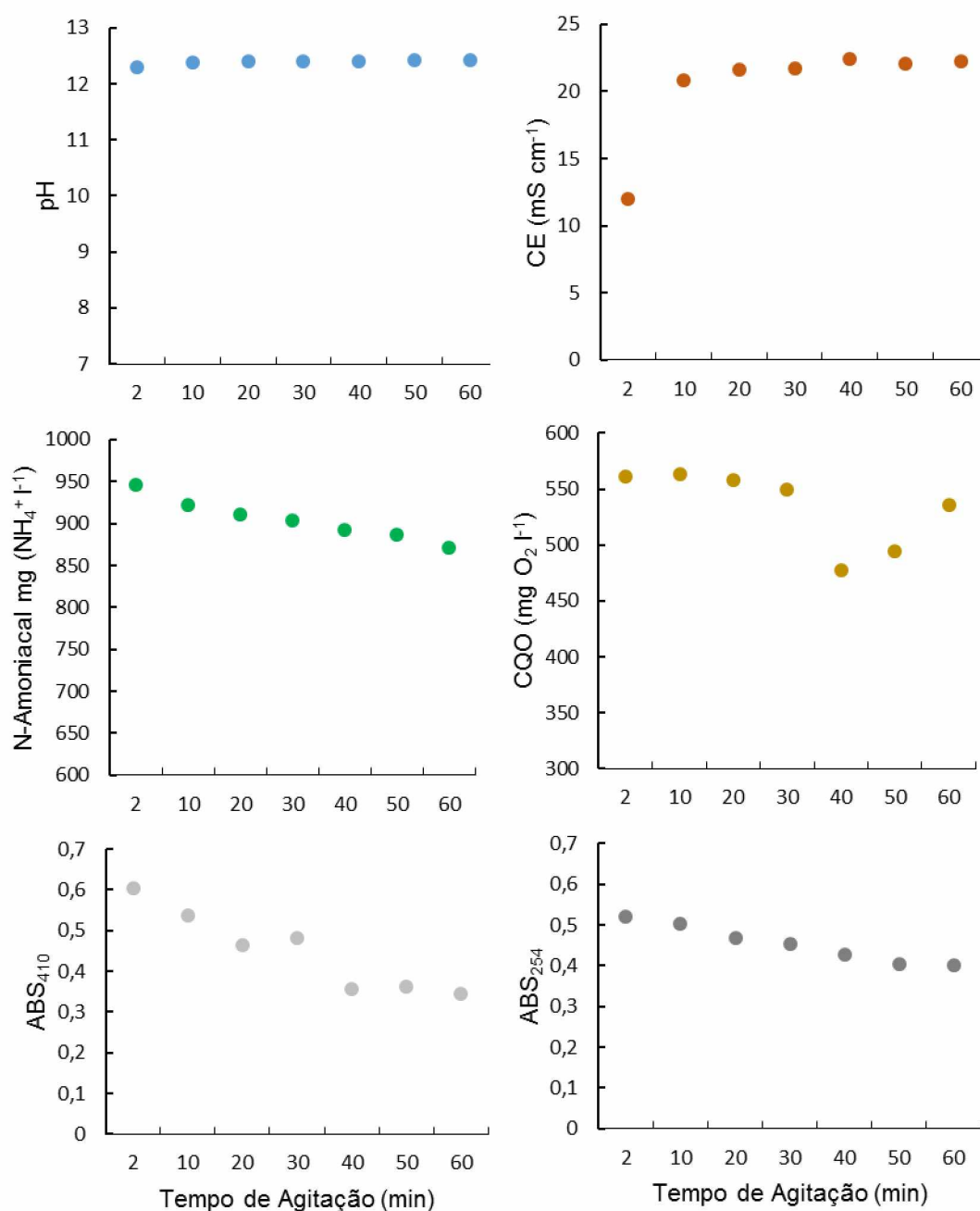


Figura 11 - Estudo da influência do tempo de agitação durante a etapa de precipitação química para um volume de reagente de 160 mL⁻¹ de solução de cal adicionada.

Da figura 11, pode-se observar que diferentes tempos de agitação não têm uma influência significativa no pH da amostra, com valores entre 12,30 e 12,42 .

Por outro lado o ensaio de 2 minutos de agitação apresenta uma condutividade significativamente mais baixa ($12,0 \text{ mS cm}^{-1}$) do que nos restantes ensaios ($20,8 - 22,2 \text{ mS cm}^{-1}$).

O azoto amoniacal não apresenta diferenças significativas, no entanto é perceptível uma descida de concentração quanto maior for o tempo de agitação, com valores de $946 \text{ mg NH}_4^+/\text{l}$ para o ensaio de 2 min e $871 \text{ mg NH}_4^+/\text{l}$ para o ensaio de 60 min de agitação.

Em relação ao CQO dos sete ensaios, pode-se observar que o tempo de agitação de 40 minutos foi o ensaio com menor CQO ($477 \text{ mg O}_2/\text{l}$), os restantes apresentam valores entre 494 e $563 \text{ mg O}_2/\text{l}$.

Pode-se observar que os ensaios de 40 e 60 min são os que apresentam melhores resultados para nos valores de absorvância 410, apresentados com valores de 0,356 e 0,346 respetivamente.

Quando à absorvância 254 pode-se observar que quanto maior o tempo de agitação melhor será o resultado, com valores de 0,522 para o ensaio de 2 min e 0,401 para o ensaio de 60 min.

Elaborando uma análise geral aos tempos de agitação estudados para a PQB, pode-se afirmar que quanto maior for o tempo de agitação melhor serão os resultados para o azoto amoniacal e para as absorvâncias 410 e 254. No entanto, o ensaio de 40 minutos de agitação mostrou-se o mais eficiente nos resultados de CQO, com uma diferença significativa em relação aos restantes ensaios.

Estudo da influência do tempo de agitação na sedimentabilidade

A figura 12 apresenta a sedimentação das lamas obtidas com diferentes tempo de agitação durante a etapa de PQB .

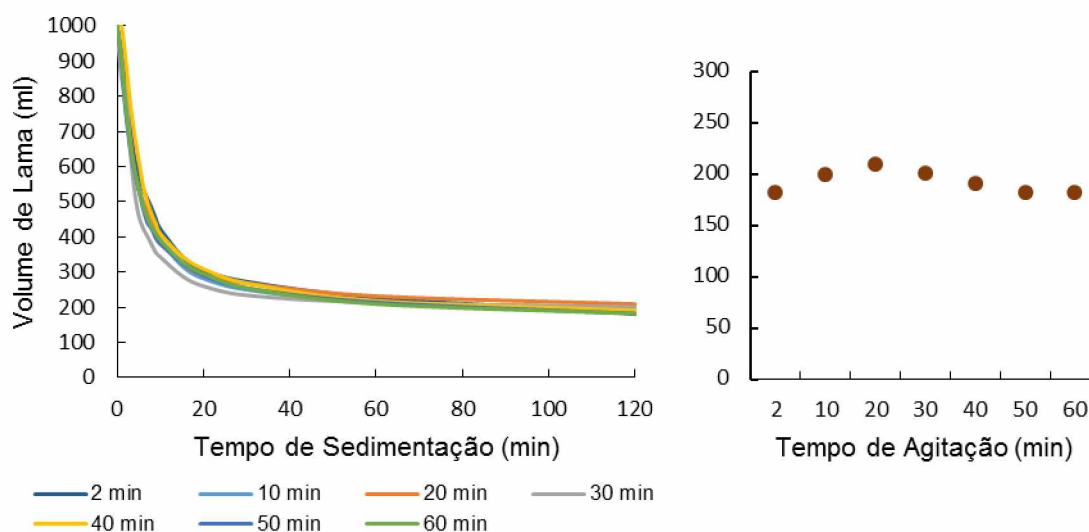


Figura 12 – Influência do tempo de agitação durante a etapa de precipitação química para um volume de reagente de 160 mL^{-1} de solução de cal adicionada (gráfico da Esquerda) e da quantidade de lama final formada após 120 minutos de sedimentação (gráfico da direita).

Como se pode inferir do gráfico da Figura 12 (gráfico da esquerda), o tempo de agitação não parece influenciar na sedimentabilidade das lamas, pois as várias curvas apresentam-se quase coincidentes. Também a quantidade de lama formada não apresenta uma variação acentuada em função do tempo de agitação. Podemos observar que o ensaio de 20 min de agitação foi o que apresentou maior quantidade de lama (209 ml), por outro lado os ensaios de 2, 50 e 60 min de agitação apresentam-se com menor quantidade de lama (ambos com 182 ml). Os restantes ensaios de 10, 30 e 40 min de agitação apresentaram 200, 201 e 191 ml de lama respetivamente.

5.3.3. Caracterização do lixiviado tratado por precipitação química básica

A quantidade de lamas, após sedimentação, no ensaio de 200 ml de solução de cal é muito grande (260 ml de lama por litro de amostra tratada) em comparação com os restantes ensaios. Como o ensaio de 160 ml de solução de cal apresentou de igual forma bons resultados, consideramos que 160 ml de solução de cal é a quantidade ideal para aplicar na etapa de PQB. Como o CQO é um parâmetro de extrema importância nos valores limite de emissão que constam no decreto de lei 236/98 de 1 de Agosto e por ser o ensaio que melhores resultados apresentou de forma geral, consideramos que o tempo de agitação a considerar para o estudo da PQB será de 40 minutos. Desta forma a tabela 7 apresenta a caracterização realizada ao lixiviado após sofrer tratamento por PQB com aplicação de 160 ml de solução de cal (200 g L^{-1}), agitação de 40 minutos a 300 rpm e após sedimentação de 120 minutos.

Tabela 7 - Caracterização do lixiviado após tratamento por PQB

Parâmetros	Unidades	PQB		
		Média (n=3)	Desvio P.	Remoção (%)
pH	-	12,51	0,02	-
Condutividade E.	mS/cm	23,1	0,2	-
Potencial Redox	mV	-188	19	-
Abs ₂₅₄	-	0,413	0,006	-
Abs ₄₁₀	-	0,372	0,010	66
CQO	mg O ₂ /l	458	15	66
CBO ₅	mg O ₂ /l	<2,0	-	100
Fósforo	mg P/l	<0,1	-	100
Dureza Total	mg CaCO ₃ /l	527	51	43
Dureza Cálcica	mg CaCO ₃ /l	494	50	29
Dureza Magnesiana	mg CaCO ₃ /l	33	11	86
Alcalinidade A.M.	mg CaCO ₃ /l	7533	66	-
Alcalinidade Fenolf.	mg CaCO ₃ /l	6635	332	-
Fluoretos	mg F/l	<0,1	-	-
Cloretos	mg Cl/l	2437	64	7
Sulfatos	mg SO ₄ ²⁻ /l	45	6	67
Nitritos	mg NO ₂ ⁻ /l	0,12	0,01	96
Nitratos	mg NO ₃ ⁻ /l	0,75	0,07	88
Azoto Amoniacal	mg N-NH ₄ ⁺ /l	889	10	16
Azoto Kjeldhal	mg N-Kj/l	938	6	22
Azoto Orgânico	mg N/l	48	5,1	66
Zinco	mg Zn/l	0,02	-	95
Ferro	mg Fe/l	0,25	-	98
Manganês	mg Mn/l	0,02	-	97
Crómio	mg Cr/l	0,05	-	90
Cobre	mg Cu/l	0,04	-	75
Chumbo	mg Pb/l	0,01	-	74

A caracterização do lixiviado após tratamento por PQB apresenta eficiências de 100% para CBO_5 e Fósforo; eficiências entre 74 e 98% para dureza magnésiana, nitritos, nitratos, e metais; eficiências entre 66 e 73% para absorvância 410, CQO, sulfatos e azoto orgânico. A dureza total e cálcica sofreram remoções de 43 e 29%, enquanto cloretos, azoto amoniacal e kjeldhal 7, 16 e 22%, respetivamente.

A condutividade elétrica é de $23,1 \text{ mS cm}^{-1}$, o potencial redox de -188 mV e a absorvância 254 com um valor médio de 0,413. Quanto às alcalinidades ao alaranjado de metilo e à fenolftaleína apresentaram valores de 7533 e 6635 $\text{mg CaCO}_3 \text{ l}^{-1}$, respetivamente.

O pH (12,51) o CQO ($458 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$) e o azoto amoniacal ($889 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ l}^{-1}$) não cumprem o limite estabelecido pelo decreto de lei 236/98 de 1 de Agosto. De forma a fazer face a estes incumprimentos ir-se-ão elaborar, nesta tese, estudos de diferentes linhas de tratamento, como foi já referido anteriormente na tabela 5 da página 26, complementando a PQB com pré ou pós-tratamentos de afinação.

5.3.4. Caraterização físico-química das lamas obtidas por precipitação química básica

A tabela 8 apresenta a caracterização das lamas resultantes da PQB.

Tabela 8 - Caracterização das lamas resultantes da PQB realizada ao lixiviado

Parâmetros (Lamas)	Unidades	PQB
Quantidade de Lamas	g l^{-1}	27,80
pH	-	12,4
Condutividade E.	mS cm^{-1}	28,5
Matéria Seca	%	97,9
Humidade	%	2,1
Matéria Orgânica	%	10,9
Zinco	g Zn Kg^{-1}	0,47
Ferro	g Fe Kg^{-1}	4,89
Manganês	g Mn Kg^{-1}	0,35
Crómio	g Cr Kg^{-1}	0,00
Cobre	g Cu Kg^{-1}	0,29
Chumbo	g Pb Kg^{-1}	0,05
Ureia	%	0,04
Azoto Kjeldhal	g N Kg^{-1}	1,96
Azoto Amoniacal	$\text{g N-NH}_4^+ \text{ Kg}^{-1}$	0,15

Observa-se que as lamas obtidas após PQB (figura 13) apresentam um pH (12,4) idêntico ao sobrenadante e uma condutividade elétrica muito alta de $28,5 \text{ mS cm}^{-1}$. A matéria orgânica apresenta-se com valores de 10,9% e é encontrado um alto teor de ferro. Analisando o decreto de lei n.º 276/2009, de 2 de outubro, que estabelece o regime de utilização de lamas de depuração em solos agrícolas, observa-se que todos os metais analisados cumprem a legislação em vigor. Assim a lama proveniente da PQB mostra que tem potencial para corrigir o pH de solos, apesar de não apresentar muita matéria orgânica tem um pH elevado de 12,4 e a sua composição é maioritariamente Ca aplicada na PQB. A este pH a lama torna-se estável, não se decompõe e não origina cheiros e um período de três horas é eficaz na redução de patogénicos (Quelhas, 1995).

A lama resultante da PQB apresenta ainda alguns teores de azoto em que: 0,04% na forma de ureia, $1,96 \text{ g Kg}^{-1}$ de azoto Kjeldhal e $0,15 \text{ g Kg}^{-1}$ de azoto amoniacal. De realçar ainda o baixo teor de humidade destas lamas, 2%.



Figura 13 - Lamas obtidas após tratamento por PQB ao lixiviado (desidratadas por secagem natural)

5.4. Estudo de reações de carbonatação com CO₂ atmosférico

Após os 120 minutos de sedimentação procedeu-se ao estudo da carbonatação com CO₂ atmosférico do sobrenadante da PQB, utilizando três garrações abertos com um volume de amostra compreendido entre 3 e 4 l (0,02 m²), sem agitação, de forma a permitir a formação e sedimentação dos precipitados, no exterior do laboratório, sem cobertura (mas protegida da chuva de forma a evitar diluições), exposta a efeitos de evaporação e temperatura diurna e noturna.

5.4.1. Estudos da diminuição do pH e sequestro de CO₂ atmosférico

Como já foi referido, tanto o pH como a condutividade sofrem diminuições com a carbonatação, com CO₂ atmosférico, após PQB. A figura 14 apresenta as variações destes parâmetros em 32 dias de carbonatação após aplicação de PQB ao lixiviado (gráfico de topo) e carbonatação de água destilada com NH₄⁺ (gráfico de base).

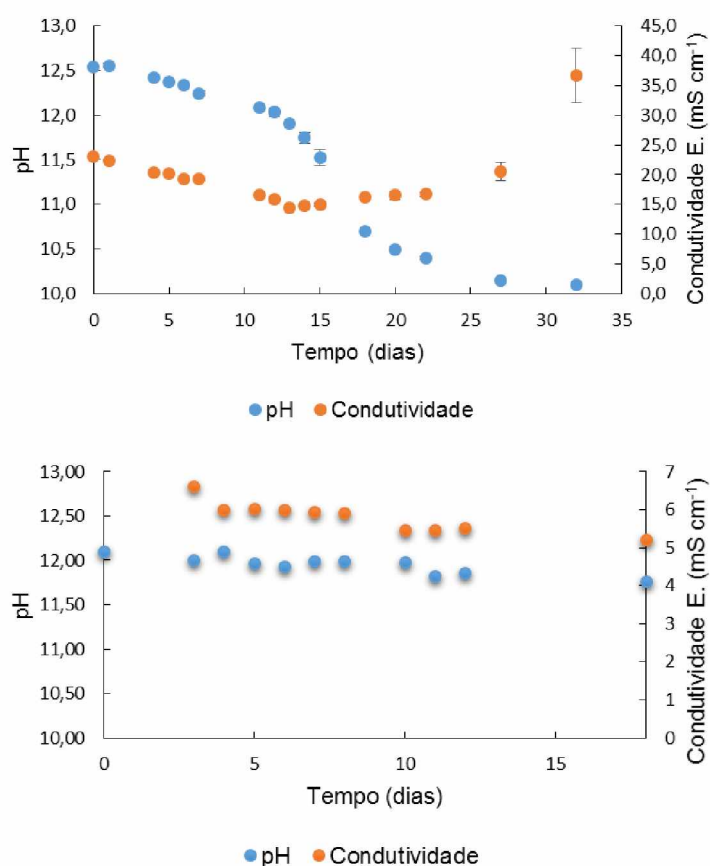


Figura 14 - Gráfico representativo do pH e CE após Carbonatação do lixiviado (topo) e da água destilada com azoto amoniacal (base)

Observa-se que o pH do lixiviado desce de 12,5 até 10,1 em 32 dias de carbonatação, com uma descida acentuada de 12,0 para 10,7 entre os dias 12 e 18. Também a condutividade elétrica desce de 23,1 para 14,4 mS cm⁻¹ até ao 15º dia de carbonatação, posteriormente sobe gradualmente até ao 32º dia onde apresenta 36,6 mS cm⁻¹. Este fato poderá estar relacionado com fenómenos de evaporação.

As reações seguintes pretendem demonstrar as reações que ocorrem durante a etapa carbonatação em que é sequestrado CO₂:

- a) $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
- b) $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \downarrow \text{CaCO}_3$
- d) $\text{CO}_3^{2-} + \text{Mg}^{2+} \rightarrow \downarrow \text{MgCO}_3$
- e) $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$

A concentração de cálcio em solução parece ser o reagente limitante nestas reações de precipitação, pois a partir do momento que se esgota o cálcio em solução, as reações de carbonatação param e não ocorrerá mais sequestro de CO₂. A evolução da quantidade de cálcio não foi avaliada ao longo do tempo, apenas no efluente final (sobrenadante), como se mostrará mais à frente, que não apresentava quantidades de cálcio mesuráveis. Assim, a quantidade de cálcio parece ter um papel fundamental no sucesso da reação. Será importante antes de realizar ensaios de carbonatação avaliar a quantidade de OH⁻ existente em solução para se avaliar as necessidades de cálcio e assim permitir a descida de pH próximo da neutralidade. Se a quantidade de cálcio não for suficiente haverá formação de Ca(OH)₂, uma vez que a solubilidade deste sal é muito menor do que a do CaCO₃.

A partir do 32º dia de carbonatação o pH volta a subir, sendo este o fator que definiu a meta do estudo da carbonatação. Ter-se-á atingido o equilíbrio de saturação e o Ca volta a redissolver-se para solução e o pH começará novamente a subir.

Para além destas reações a remoção do ião sulfato é muito considerável e poderá ser explicada pela precipitação do mesmo na forma de sulfato de cálcio, uma vez que este sal apresenta um K_s baixo de 9 x 10⁻⁶.

Foram também efetuados tratamentos por PQB seguida de carbonatação com CO₂ atmosférico a água destilada contaminada com azoto amoniacal (600 mg NH₄⁺ l⁻¹). Para a PQB foi aplicada cal até ao tamponamento da amostra com agitação de 300 rpm durante 2 minutos (não se verificariam alterações à amostra com um maior tempo de agitação).

Para a carbonatação utilizaram-se as mesmas características processuais aplicadas ao lixiviado, exceto o tempo de carbonatação que foi de 18 dias¹.

Ao contrário do verificado no estudo da carbonatação ao lixiviado (figura 15), o pH no ensaio da água destilada contaminada com azoto amoniacal não sofreu alterações significativas, apresentando sempre valores próximos de $12 \pm 0,08$. Quanto à condutividade elétrica (apenas analisada a partir do 3º dia) nos 15 dias em que foi analisada desceu gradualmente de 6,60 até 5,21 mS cm⁻¹. Estes resultados parecem contradizer os resultados obtidos para o lixiviado, mas de fato a quantidade de cal necessária para subir o pH da água destilada é muito menor do que a quantidade de cal utilizada no lixiviado. Assim sendo, esta quantidade de cal não será suficiente para reagir com a grande quantidade de os iões hidróxido e assim se verificar uma descida considerável de pH.



Figura 15 - Ensaios de Carbonatação após PQB

¹ Os parâmetros condutividade elétrica, nitritos e nitratos foram apenas analisados a partir do 3º dia de carbonatação por indisponibilidade de material no laboratório.

5.4.2. Estudos de remoção de amônia durante as reações de carbonatação com o CO₂ atmosférico

Como já foi referido, com 16 dias de carbonatação com CO₂ atmosférico após PQB, o azoto amoniacal sofre uma remoção total (consequentemente o azoto Kjeldahl também). O gráfico da figura 16 (topo) apresenta os resultados para estes dois parâmetros em 36 dias de carbonatação. Igual tendência apresenta a água destilada contaminada com azoto amoniacal (figura 16 base). Como verificado no estudo dos tratamentos de PQB e carbonatação ao lixiviado, o azoto amoniacal presente na água destilada é removido na sua totalidade em 18 dias de carbonatação, com uma descida acentuada até ao 11º dia (21 mg NH₄⁺ l⁻¹), descendo depois ligeira e gradualmente até ao seu desaparecimento até ao 18º dia.

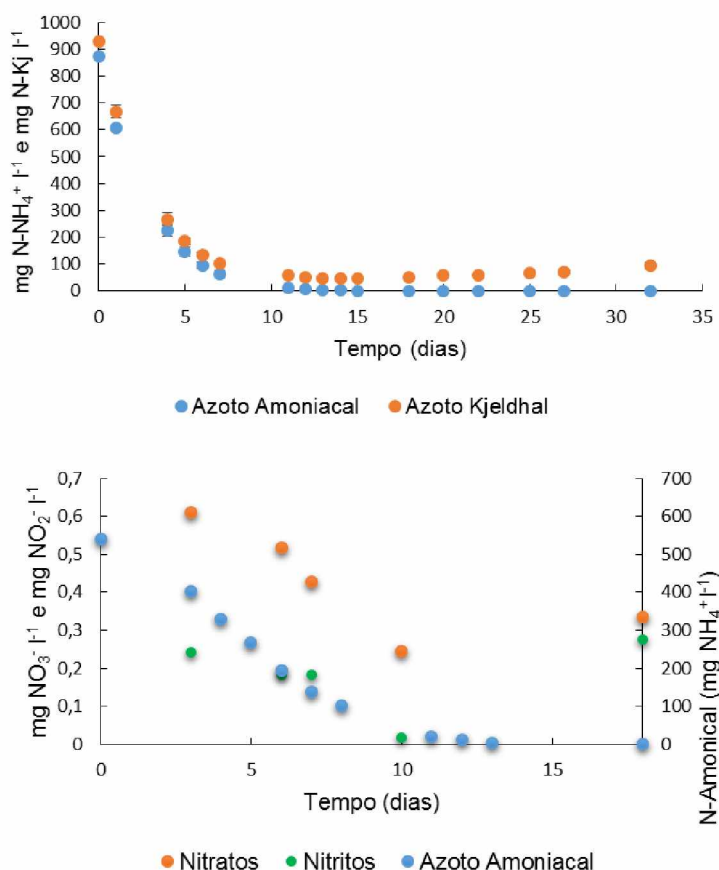


Figura 16 - Gráfico representativo do azoto amoniacal e Kjeldahl, durante a Reações de Carbonatação do lixiviado, (topo) e para a água bruta (base)

Observa-se na carbonatação do lixiviado após PQB, como consequência, que o azoto kjeldahl acompanha as variações do azoto amoniacal, com uma descida acentuada até ao 11º dia (9 ±2,4 mg N-NH₄⁺ l⁻¹ e 58 ±2,7 mg N-Kj⁺ l⁻¹), baixando gradualmente até ser removido na sua totalidade ao 16º dia (0 ±0,0 mg N-NH₄⁺ l⁻¹ e 46 ±0,4 mg N-Kj⁺ l⁻¹). Acompanhando as variações até ao 36º dia de carbonatação percebe-se que o azoto

amoniacal se mantém com valores nulos, no entanto o azoto kjeldhal tem tendência a subir ligeiramente (até $94 \pm 13,0 \text{ mg N-Kj}^+ \text{ l}^{-1}$). Esta subida pode dever-se à evaporação da amostra, concentrando algum azoto orgânico, e/ou à contaminação das amostras por fatores externos.

Foram também estudadas as variações dos Nitritos e Nitratos de forma a perceber se estaria a existir nitrificação na remoção do azoto amoniacal. A figura 17 apresenta o gráfico, para estes dois parâmetros, nos 32 dias de carbonatação com CO_2 atmosférico após PQB do lixiviado.

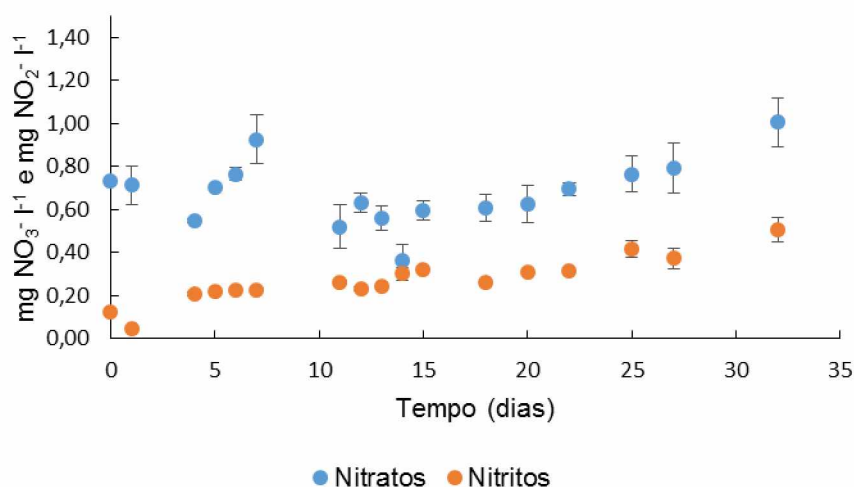


Figura 17 - Gráfico representativo do NO_2^- e NO_3^- após Carbonatação do lixiviado

Pode-se observar que os nitratos sofreram uma subida acentuada entre o dia 4 ($0,55 \pm 0,01 \text{ mg NO}_3^- \text{ l}^{-1}$) e o dia 7 ($0,93 \pm 0,12 \text{ mg NO}_3^- \text{ l}^{-1}$), no dia 11 desceram para $0,52 \pm 0,10 \text{ mg NO}_3^- \text{ l}^{-1}$ voltando a subir gradualmente até ao dia 32 ($1,00 \pm 0,11 \text{ mg NO}_3^- \text{ l}^{-1}$).

Quanto aos nitritos, entre os dias 4 e 7 mantém uma gama de valores entre 0,21 e $0,23 \pm 0,01 \text{ mg NO}_2^- \text{ l}^{-1}$. Numa análise geral tendem a subir ligeira e gradualmente ao longo dos 32 dias, até um valor de $0,51 \pm 0,06 \text{ mg NO}_2^- \text{ l}^{-1}$.

Quanto aos nitratos e nitritos (que no 3º dia de carbonatação apresentam valores de $0,61 \text{ mg NO}_3^- \text{ l}^{-1}$ e $0,24 \text{ mg NO}_2^- \text{ l}^{-1}$) sofrem uma descida até ao 10º dia, no entanto no 18º dia apresentam-se com valores de $0,34 \text{ mg NO}_3^- \text{ l}^{-1}$ e $0,28 \text{ mg NO}_2^- \text{ l}^{-1}$.

Este estudo permite confirmar que a total remoção de azoto amoniacal, por carbonatação após PQB, não é exclusivo para amostras de lixiviados de aterros sanitários (Carvalho *et al.* 2013).

5.4.3. Caracterização físico-química das lamas obtidas durante as reações de carbonatação

A tabela 9 apresenta a caracterização das lamas resultantes da carbonatação após PQB ao lixiviado.

Tabela 9 - Caracterização das lamas resultantes da carbonatação após PQB ao lixiviado

Parâmetros (Lamas)	Unidades	PQB → Carbonatação
Quantidade de Lamas	g l ⁻¹	1,09
pH	-	10,0
Condutividade E.	mS cm ⁻¹	61,53
Matéria Seca	%	96,5
Humidade	%	3,5
Matéria Orgânica	%	14,9
Ureia	%	0,12
Azoto Kjeldhal	g N Kg ⁻¹	1,85
Azoto Amoniacal	g N-NH ₄ ⁺ Kg ⁻¹	0,79

Observa-se que as lamas resultantes da carbonatação ao lixiviado (figura 18) formam-se em quantidades muito reduzidas (1,09 g/L). Apresentam um pH de 10,0 inferior ao das lamas resultantes da PQB e uma condutividade elétrica muito alta de 61,53 mS cm⁻¹ (muito superior à lama da PQB). A matéria orgânica apresenta-se com valores de 14,9%, a ureia com 0,12%, 1,85 g Kg⁻¹ de azoto kjeldahl e 0,79 g Kg⁻¹ de azoto amoniacal. De facto as lamas da carbonatação apresentam mais azoto amoniacal e ureia do que as lamas da PQB, quanto ao azoto kjeldahl ambas apresentam valores muito idênticos.

Este fato permite-nos afirmar que uma quantidade de azoto amoniacal é adsorvido durante a etapa de precipitação, já que estas lamas apresentam quantidades de azoto extratável de 0,79 g Kg⁻¹ de lama. Também a existência de ureia pode ter origem em reações do NH₄⁺ e da HCO₃⁻.



Figura 18 - Lamas resultantes da carbonatação após PQB (desidratadas por secagem natural)

5.4.4. Caracterização do sobrenadante obtido durante as reações de carbonatação

Após 16 dias de carbonatação (dia em que o azoto amoniacal foi removido na sua totalidade) procedeu-se à caracterização da amostra de lixiviado tratado (sobrenadante), apresentada na tabela 10.

Tabela 10 - Caracterização do lixiviado após tratamento por PQB e Carbonatação

Parâmetros	Unidades	PQB → Carbonatação		
		Média (n=3)	Desvio P.	Remoção (%)
pH	-	11,53	0,09	-
Condutividade E.	mS/cm	15,0	0,3	-
Potencial Redox	mV	16	9	-
Abs₂₅₄	-	0,159	0,012	-
Abs₄₁₀	-	0,141	0,002	87
CQO	mg O ₂ /l	474	4	64
CBO₅	mg O ₂ /l	150	33	84
Fósforo	mg P/l	<0,1	-	100
Dureza Total	mg CaCO ₃ /l	<0,1	-	100
Dureza Cálcica	mg CaCO ₃ /l	<0,1	-	100
Dureza Magnesiana	mg CaCO ₃ /l	<0,1	-	100
Alcalinidade A.M.	mg CaCO ₃ /l	4480	75	-
Alcalinidade Fenolf.	mg CaCO ₃ /l	2349	54	-
Fluoretos	mg F/l	<0,1	-	-
Cloretos	mg Cl ⁻ /l	2986	6	-14
Sulfatos	mg SO ₄ ²⁻ /l	23	7	83
Nitritos	mg NO ₂ ⁻ /l	0,32	-	90
Nitratos	mg NO ₃ ⁻ /l	0,59	0,04	91
Azoto Amoniacal	mg N-NH ₄ ⁺ /l	<0,1	-	100
Azoto Kjeldhal	mg N-Kj/l	46	3	96
Azoto Orgânico	mg N/l	46	0,4	67
Zinco	mg Zn/l	0,04	-	89
Ferro	mg Fe/l	0,02	-	100
Manganês	mg Mn/l	0,02	-	97
Crómio	mg Cr/l	0,06	-	86
Cobre	mg Cu/l	0,05	-	66
Chumbo	mg Pb/l	0,02	-	52

Observam-se remoções, em comparação ao lixiviado bruto, de 100% para fósforo, dureza total, cálcica e magnesiana, azoto amoniacal e ferro; 83 a 97% para absorvância 410, CBO₅, sulfatos, nitritos, nitratos, azoto kjeldhal, zinco, manganês e crómio; 52 a 67% para CQO, azoto orgânico, cobre e chumbo. Todos os parâmetros, com a exceção de cloretos (com produção de 14%), apresentam remoções superiores a 50% em relação ao lixiviado bruto.

De realçar que todo o cálcio aplicado na etapa de precipitação foi recuperado durante as reações de carbonatação com o CO_2 atmosférico, como se pode ver, obtemos no efluente final 0 mg/L de Ca^{2+} . Este cálcio foi precipitado na forma de carbonato de cálcio.

A condutividade elétrica é de 15 mS cm^{-1} , o potencial redox de 16 mV e a absorvância 254 com um valor médio de 0,159. Quanto às alcalinidades ao alaranjado de metilo e à fenolftaleína apresentaram valores de 4480 e 2349 mg $\text{CaCO}_3 \text{ l}^{-1}$, respetivamente. Todos estes parâmetros sofreram descidas em relação à caracterização do lixiviado após PQB, no entanto o pH continua a não cumprir o decreto de lei 236/98 de 1 de Agosto, bem como a CQO ($474 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$). A CBO₅ aumentou $150 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$ em relação à caracterização após PQB, podendo ser justificada pela alta exposição aos efeitos exteriores, nomeadamente insetos e matéria vegetal arrastada pelo vento (é de realçar que estas condições serão as verificadas no caso de aplicabilidade à escala real). Por outro lado a carbonatação de 16 dias removeu o azoto amoniacal na sua totalidade passando a cumprir o decreto de lei referido.

A tabela 11 permite comparar as % de remoção entre PQB e carbonatação.

Tabela 11 - Percentagens de remoção após PQB e Carbonatação

Parâmetros	Unidades	PQB	Carbonatação
		Remoção (%)	Remoção (%)
Abs₄₁₀	-	66	87
CQO	mg O_2/l	66	64
CBO₅	mg O_2/l	100	84
Fósforo	mg P/l	100	100
Dureza Total	mg CaCO_3/l	43	100
Dureza Cálcica	mg CaCO_3/l	29	100
Dureza Magnesiana	mg CaCO_3/l	86	100
Cloretos	mg Cl^-/l	7	-14
Sulfatos	mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$	67	83
Nitritos	mg NO_2^-/l	96	90
Nitratos	mg NO_3^-/l	88	91
Azoto Amoniacal	mg $\text{N-NH}_4^+/\text{l}$	16	100
Azoto Kjeldhal	mg N-Kj/l	22	96
Azoto Orgânico	mg N/l	66	67
Zinco	mg Zn/l	95	89
Ferro	mg Fe/l	98	100
Manganês	mg Mn/l	97	97
Crómio	mg Cr/l	90	86
Cobre	mg Cu/l	75	66
Chumbo	mg Pb/l	74	52

Alguns parâmetros como CQO, CBO₅, Cloretos, Nitritos, Zinco, Crômio, Cobre e Chumbo sofreram remoções inferiores às verificadas após PQB. Visto não serem acentuadas diferenças podem-se justificar com a evaporação verificada durante estes ensaios (que se realizaram no pico do verão), aumentando a concentração dos compostos que não sofrem reações com a carbonatação. Por outro lado a absorvância 410, as durezas, sulfatos e azotos sofreram altas taxas de remoção na carbonatação após PQB.

5.5. Efeito da etapa coagulação/floculação/sedimentação no processo de precipitação química básica

Foi também estudado o processo de tratamento por coagulação/floculação como pré e pós-tratamento à PQB e/ou carbonatação, sendo realizados seis ensaios com diferentes sequências de tratamento. Na tabela 12 encontram-se presentes as sequências de tratamento (figura 5, pág. 26) e as condições operatórias a que cada uma delas esteve sujeita.

Tabela 12 - Condições operatórias para cada ensaio com coagulação/floculação

Sequências de Tratamento	Pós-Tratamento			Pré-Tratamento		
	4	5	6	8	9	10
Condições Operatórias	PQB Carbonatação Coagulação	PQB Coagulação	PQB Coagulação Carbonatação	Coagulação	Coagulação PQB	Coagulação PQB Carbonatação
Tempo de Sedimentação (min)	720	720	-	720	120	-
Volume de Lamas (ml/L)	72	100	-	150	240	-
Reagente Utilizado	FeCl ₃	FeCl ₃	-	FeCl ₃	CaO	-
Concentração Reagente (g l ⁻¹)	54	54	-	54	200	-
Volume de Reagente Aplicado (ml/L)	100	100	-	100	160	-
Tempo de Agitação (min)	1+20	1+20	-	1+20	40	-
Rotação (rpm)	190+25	190+25	-	190+25	300	-
Tempo de Carbonatação (dias)	-	-	10	-	-	10

Na sequência de tratamento 4 foi elaborada uma coagulação após PQB e carbonatação, aplicando 100 ml de FeCl₃ (54 g l⁻¹) com agitação de 1 minuto a 190 rpm e 20 minutos a 25 rpm, após a coagulação/floculação a amostra sedimentou durante 720 minutos e apresentou um volume de lamas de 72 ml l⁻¹. Na sequência de tratamento 5 realizou-se uma coagulação após PQB com as condições operatórias já referidas e apresentou um volume de lamas de 100 ml l⁻¹, no seguimento deste tratamento procedeu-se a uma carbonatação durante 10 dias (sequência de tratamento 6).

Após a coagulação do lixiviado (sequência de tratamento 8) procedeu-se ao tratamento por PQB (sequência de tratamento 9) com aplicação de 160 ml de cal (200 g l^{-1}) e agitação de 40 minutos a 300 rpm, a amostra sedimentou 120 minutos e apresentou um volume de lamas de 240 ml l^{-1} . Elaborou-se ainda uma carbonatação de 10 dias à amostra tratada por coagulação e PQB (sequência de tratamento 10).

Após os tratamentos referidos procedeu-se à caracterização de cada uma das sequências de tratamento com os parâmetros pH, condutividade elétrica, absorvâncias 254 e 410, CQO e azoto amoniacal, apresentados graficamente na figura 19.

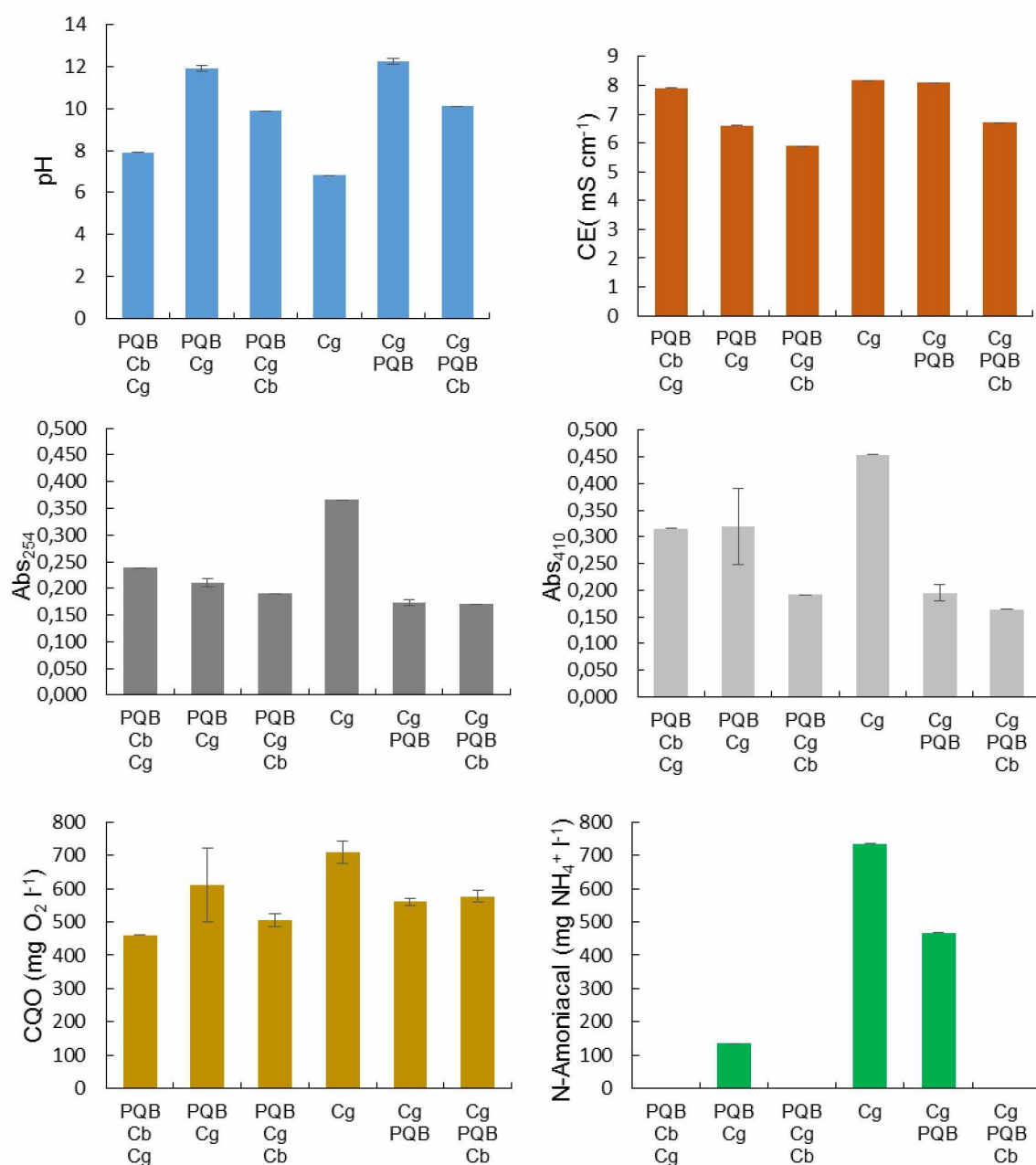


Figura 19 - Gráficos representantes da caracterização dos ensaios com coagulação/floculação (Cb=carbonatação; Cg=coagulação)

Quanto às absorvâncias indicam-nos que os melhores valores pertencem à coagulação como pré-tratamento a PQB e carbonatação. No entanto o CQO apresenta maiores remoções na sequência: coagulação + PQB + carbonatação com $460 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$. Como seria de esperar as sequências de tratamento que contenham tratamento por carbonatação apresentam-se isentas de azoto amoniacal, por outro lado a coagulação como pós-tratamento ($135 \text{ mg NH}_4^+ \text{ l}^{-1}$) apresentou-se mais eficiente na remoção de azoto amoniacal do que como pré-tratamento a PQB ($468 \text{ mg NH}_4^+ \text{ l}^{-1}$).

5.6. Estudo do processo de fitorremediação para afinação do efluente

De forma a complementar o tratamento por PQB ao lixiviado também se recorreu ao seu tratamento por fitorremediação em zonas húmidas artificiais (ZHA), com dois leitos de fluxo vertical em série compostos por *Vetiveria zizanioides* (figura 20).

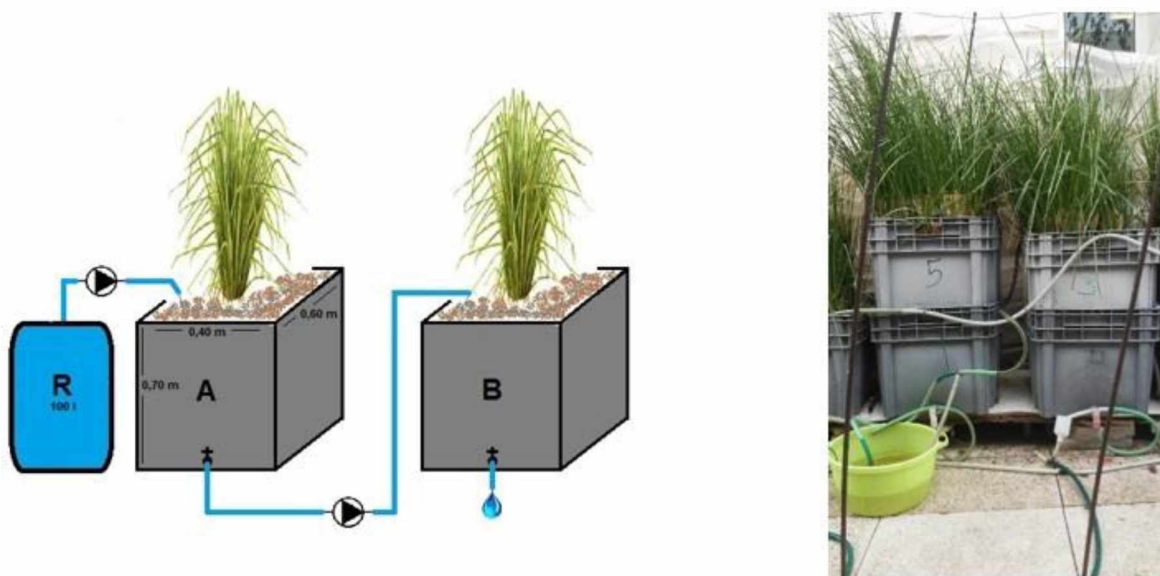


Figura 20 - Esquema de leitos em fluxo vertical em série (esquerda). Piloto de fitorremediação com *Vetiveria zizanioides* (direita).

A amostra a tratar por fitorremediação foi colocada num reservatório de 100 litros (R) e distribuída uniformemente à superfície até ao topo do leito A (entrada) onde percorria um fluxo descendente. A amostra era bombeada novamente para o topo do leito B onde percorria também um fluxo descendente até sair na válvula de rejeição (saída). Ambos os leitos apresentam $0,24 \text{ m}^2$ de área, uma altura de $0,70 \text{ m}$ e leca® como meio de enchimento. Foi também efetuada uma diluição (1:4) com água da torneira às amostras dos dois ensaios, devido à alta condutividade elétrica das amostras após os tratamentos de PQB.

Como foi já descrito ao longo deste trabalho, mesmo após todas as sequências de tratamento já estudadas a CQO não atinge valores que cumpram o limite de descarga imposto pelo decreto de lei 236/98, para além disso uma afinação por fitorremediação pode indicar valores de remoção de azoto amoniacal que dispensem a carbonatação após PQB, desta forma foram elaborados dois ensaios distintos, no primeiro ensaio (realizado de 22/05/2015 a 05/06/2015) o lixiviado apenas sofreu tratamento por PQB previamente à afinação por fitorremediação, no segundo ensaio (realizado de 15/06/2015 a 23/06/2015) o lixiviado sofreu tratamento por PQB e carbonatação.

As diferenças operatórias entre os dois ensaios realizados encontra-se na tabela 13.

Tabela 13 - Condições operatórias nos dois ensaios (PQB e PQB + Carbonatação) utilizados na fitorremediação

Ensaio	CH (L m ⁻² d ⁻¹)	CQO (g O ₂ m ⁻² d ⁻¹)	N-Amoniacal (g N-NH ₄ ⁺ m ⁻² d ⁻¹)	N-Kjeldahl (g N-Kj m ⁻² d ⁻¹)
PQB	88,9 ± 5,8	12,4 ± 1,2	10,64 ± 1,00	12,30 ± 1,43
PQB + Cb	93,5 ± 6,3	16,8 ± 2,4	0,12 ± 0,01	1,67 ± 0,32

A grande distinção entre os dois ensaios é o valor de azoto amoniacal, o primeiro com grande teor e o segundo com valores quase nulos de NH₄⁺ (sendo consequentemente o N-Hjeldahl mais baixo também). A carga hidráulica (CH) aplicada foi muito semelhante nos dois ensaios, com valores próximos de 90 l m⁻² d⁻¹. O afluente do segundo ensaio apresenta um valor de CQO superior ao primeiro ensaio (12,4 g O₂ m⁻² d⁻¹ após PQB e 16,8 g O₂ m⁻² d⁻¹ após PQB + Carbonatação) porque existiu evaporação durante a carbonatação, concentrando a matéria orgânica presente na amostra, para além disso também pode ter existido contaminação do exterior durante a carbonatação. Assim estes ensaios vão permitir estudar a remoção de CQO e azoto amoniacal, identificando a possibilidade de cumprir o imposto por lei e a real necessidade da carbonatação após PQB.

Os resultados são apresentados em forma de gráfico com os valores médios (n≥10) e respetivos desvios padrão da entrada e saída da sequência de leitos, para ambos os ensaios. Os parâmetros utilizados para estas caracterizações foram pH, condutividade elétrica, potencial redox, oxigénio dissolvido, CQO, azoto amoniacal, azoto kjeldhal, nitritos e nitratos.

No interior dos leitos utilizados para a fitorremediação ocorrem algumas reações, a formação de nitrato (nitrificação), a produção de protões e a desnitrificação (com produção de OH⁻) capazes de descer o pH para valores na gama ácida. O pH final resultou do balanço de todas estas reações. Eventualmente as plantas também podem contribuir para um abaixamento dos valores de pH, pela libertação de exsudados de ácidos orgânicos fracos pelo sistema radicular que acidificam o meio durante a noite, quando respiram e libertam CO₂ (Iamchaturapatr *et al.*, 2007), nenhuma destas parcelas foi quantificada neste trabalho.

A CE pode interferir com as comunidades de plantas e também de microrganismos existentes nas ZHA. O seu efeito sobre as plantas depende da espécie utilizada. Assim,

de acordo com Truong *et al.* (2002), a *Vetiveria zizanioides* pode sobreviver em solos salinos, com valores de condutividade elétrica até $47,5 \text{ mS cm}^{-1}$ e a partir de 8 mS cm^{-1} a produtividade da planta começa a diminuir. Como se pode observar na figura 21 (que apresenta os dados obtidos para pH e CE), no lixiviado diluído (após tratamento por PQB e carbonatação) a CE estava compreendida entre 6,5 e $6,7 \text{ mS cm}^{-1}$.

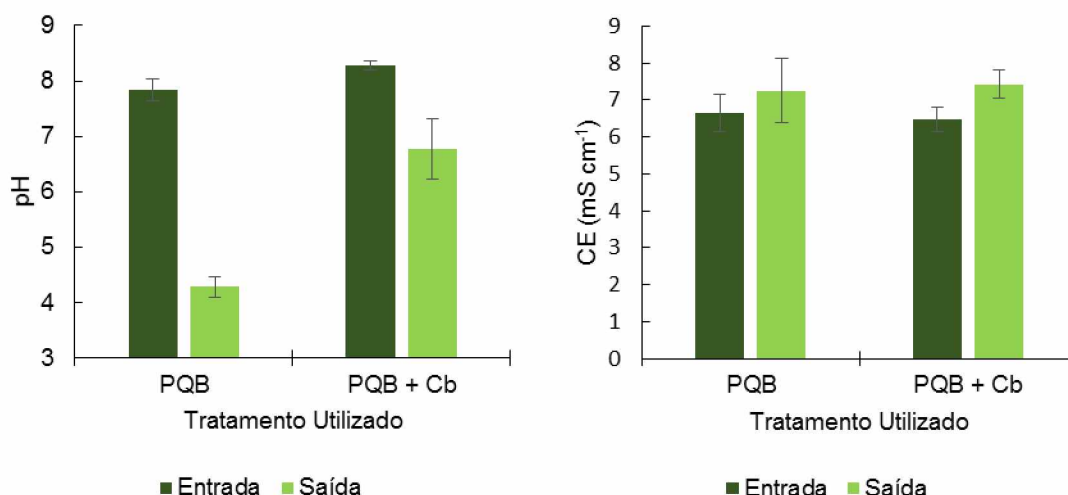


Figura 21 - Gráficos representativos dos valores de pH e CE obtidos para a fitorremediação

Em ambos os ensaios o pH do afluente encontra-se próximo de 8, existindo uma diminuição do pH para valores ácidos, 4,3 no primeiro ensaio e 6,8 no segundo ensaio. No segundo ensaio o pH não sofre uma diminuição tão acentuada porque a amostra não contém azoto amoniacal, logo essa diminuição deve-se na maioria à remoção de matéria orgânica (MO), neste caso representada pela CQO.

Não existiram diferenças significativas entre os valores de CE à entrada e saída nos dois ensaios. Como a CE está associada ao teor de iões dissolvidos no líquido e é utilizada frequentemente como referência da salinidade dos efluentes, assim podemos referir que não ocorreu a precipitação de sais no interior dos leitos. Nestes ensaios não se efetuaram medições da biomassa vegetal mas procedeu-se à observação visual para detetar prováveis efeitos de toxicidade. As plantas apresentaram um bom desenvolvimento e um aspeto bastante saudável.

Nestes ensaios também ocorreram reações em que se deu a transferência de eletrões entre várias espécies químicas. Muitos dos processos bioquímicos que ocorrem no interior das ZHA são efetuados através de reações de oxidação – redução, envolvendo transferência de eletrões, sendo então necessárias substâncias capazes de os ceder e outras de os receber. O potencial redox é determinado pela concentração (atividade) das espécies oxidantes e redutoras presentes, é positivo em sistemas fortemente oxidantes e negativo em sistemas redutores. O oxidante mais favorável em termos energéticos é o

oxigénio, quando ocorre a sua diminuição há outros iões presentes no meio que também podem servir de aceptadores de eletrões, nomeadamente o nitrato, nitrito, manganês, ferro sulfato e dióxido de carbono (Reddy e DeLaune, 2008). A figura 22 apresenta os dados obtidos para o potencial redox (Eh) e oxigénio dissolvido (OD).

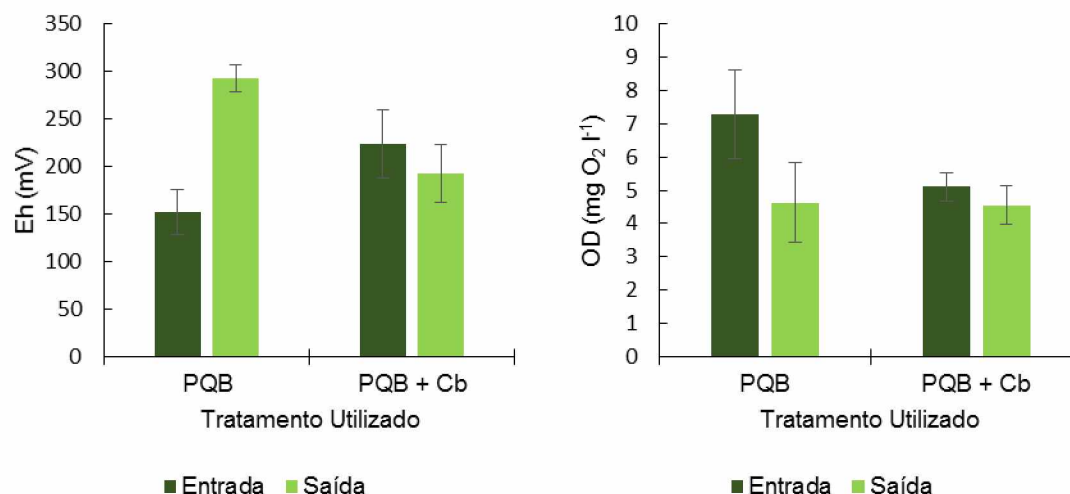


Figura 22 - Gráficos representativos dos valores de Eh e OD obtidos para a fitorremediação

O Eh foi medido à entrada e saída de cada leito, os seus valores foram sempre positivos. O primeiro ensaio apresentou uma subida acentuada do Eh, podendo estar relacionada com a produção de iões nitrato (percetível no gráfico da figura 25). Pelo contrário observa-se uma ligeira diminuição do Eh no efluente do segundo ensaio indiciando que algumas das espécie químicas presentes na solução sofreram alteração do seu estado oxidativo. Quando os valores de Eh são inferiores a 300 mV, estamos perante um sistema com limitações de oxigénio, que foi a situação dos nossos ensaios. Os valores de Eh foram sempre positivos e inferiores a 300 mV, zona já não de completa aeróbiose, mas onde ocorreram reações de transferência de eletrões, nomeadamente a formação de nitrato devido à oxidação do azoto amoniacal, entre outros. O Eh pode apresentar variações sazonais com temperatura e radiação solar, com o tempo de alagamento dos leitos e respetiva altura de água (Hunt *et al.*, 2002; Hunt *et al.*, 2003).

O OD esteve sempre presente no afluente e efluente do leito, no primeiro ensaio apresentou $7,3 \pm 1,3$ mg O₂ l⁻¹ à entrada e $4,6 \pm 1,2$ mg O₂ l⁻¹ à saída, no segundo ensaio $5,1 \pm 0,4$ mg O₂ l⁻¹ à entrada e $4,6 \pm 0,6$ mg O₂ l⁻¹ à saída. Pode-se observar que no primeiro ensaio existiu um maior consumo de OD pelos microrganismos, na nitrificação e para oxidar a MO. A solubilidade dos gases em água depende da temperatura da água e ambiente, logo a concentração de OD, na massa de água, diminui com o aumento da temperatura. Ambos os ensaios foram efetuados com temperaturas médias do ar a rondar os 35°C, podendo também ter sido responsável por um abaixamento do OD no

afluente presente no reservatório de alimentação aos leitos, no entanto nunca se verificaram condições de anaerobiose no efluente tratado.

Como se poderá observar nesta tese, a remoção de azoto amoniacal foi simultânea à de MO no primeiro ensaio, caso sejam processos responsáveis pelos microrganismos pode ter existido competição pelo OD disponível na amostra, baixando o seu teor à saída.

A quantidade de MO presente na amostra de lixiviado tratado que alimentou os leitos foi quantificada neste estudo através da determinação de CQO (figura 23). Este parâmetro foi selecionado, apesar de não quantificar diretamente a MO biodegradável, porque permite obter resultados mais rapidamente que a CBO₅ (MO biodegradável) e acompanhar a evolução de alguns compostos de carbono durante o processo de tratamento nos leitos. A composição do lixiviado encontra-se na tabela 5 (página 24) e foi previamente tratado por PQB no primeiro ensaio e por PQB e carbonatação no segundo ensaio, resultando um efluente com nenhuma ou pouca biodegradável. A relação CBO₅/CQO foi <0,1 (primeiro ensaio) e 0,32 (segundo ensaio), assim o lixiviado tratado, que após diluição com água da torneira, foi utilizado para alimentar a ZHA pode ser classificado como não biodegradável no primeiro ensaio e pouco biodegradável no segundo ensaio (Metcalf & Eddy, 2003).

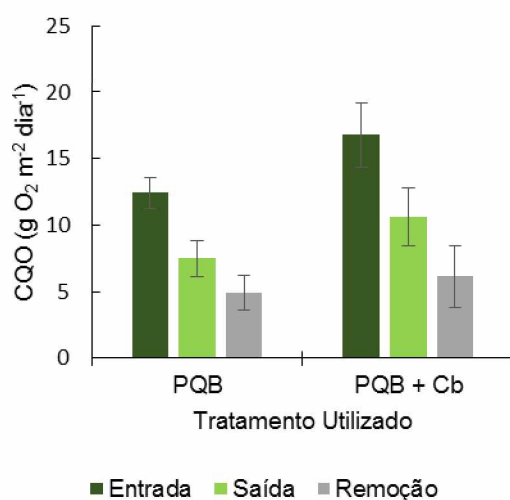


Figura 23 - Gráfico representativo dos valores de CQO obtidos para a fitoremediação

O primeiro ensaio apresentou $12,4 \pm 1,2 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ à entrada e $7,5 \pm 1,4 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ à saída, o segundo ensaio $16,8 \pm 2,4 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ à entrada e $10,6 \pm 2,2 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ à saída, assim verificaram-se remoções significativas de CQO de $4,9 \pm 1,3 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (40%) no primeiro ensaio e $6,2 \pm 2,3 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (37%) no segundo. Estas remoções poderiam ser superiores se fosse fornecido mais oxigénio dissolvido aos leitos pelo aumento da CH aplicada, no entanto teriam de ser feitos mais ensaios com diferentes CH de forma a verificar qual a que apresentava maiores remoções.

Como os afluentes dos dois ensaios apresentam pouca biodegradabilidade também existiu produção de enzimas que contribuíram para oxidar a MO, aumentando a biodegradabilidade das amostras em estudo.

As formas químicas mais importantes de azoto presentes nos efluentes são amónio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), amoníaco (NH_3), óxido nítrico (NO), óxido nitroso (N_2O) e azoto gasoso (N_2). O azoto encontra-se também ligado a átomos de carbono ou outros, designado genericamente por azoto orgânico. A conversão destas substâncias, umas nas outras, ou a sua eliminação ocorre através de uma série de operações unitárias e processos químicos e biológicos (Vymazal, 2007). Neste estudo obtiveram-se dados para azoto amoniacal e azoto Kjeldahl, apresentados na figura 24.

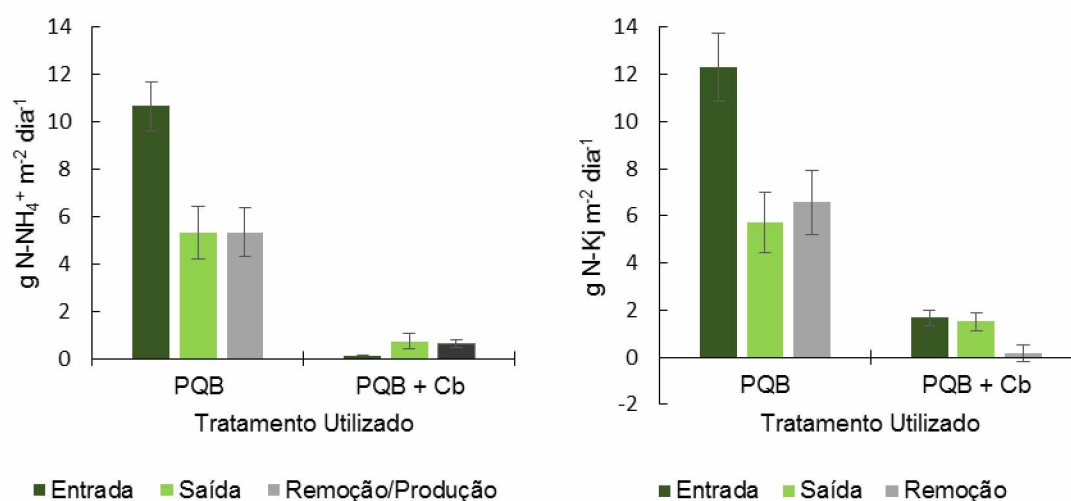


Figura 24 - Gráficos representativos dos valores de N-NH_4^+ (a) e N-Kj (b) obtidos para a fitorremediação

No primeiro ensaio verificou-se uma remoção de azoto amoniacal de $5,0 \text{ g N-NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ (46%), por outro lado o segundo ensaio com valores quase nulos de azoto amoniacal no afluente (que foi removido na carbonatação) apresentou uma produção de $0,6 \text{ g N-NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$.

Em termos gerais, o azoto orgânico é convertido em amónio, posteriormente oxidado a nitrato e este pode ser desnitrificado e convertido a azoto molecular ou outros subprodutos, no entanto a volatilização do azoto amoniacal é descartada porque o pH do efluente nos dois ensaios apresenta valores ácidos. Existem outros processos, bem documentados na literatura, que podem ter contribuído para a remoção de azoto amoniacal no primeiro ensaio, nomeadamente a assimilação pelas plantas e microrganismos, adsorção de amónio e oxidação anaeróbia de azoto amoniacal, dito *anammox* (Vymazal, 2007; Kadlec e Wallace, 2008), no entanto é necessário acoplar os

dados de nitritos e nitratos (figura 25) aos de azoto amoniacal para identificar os possíveis processos envolvidos na remoção verificada no primeiro ensaio.

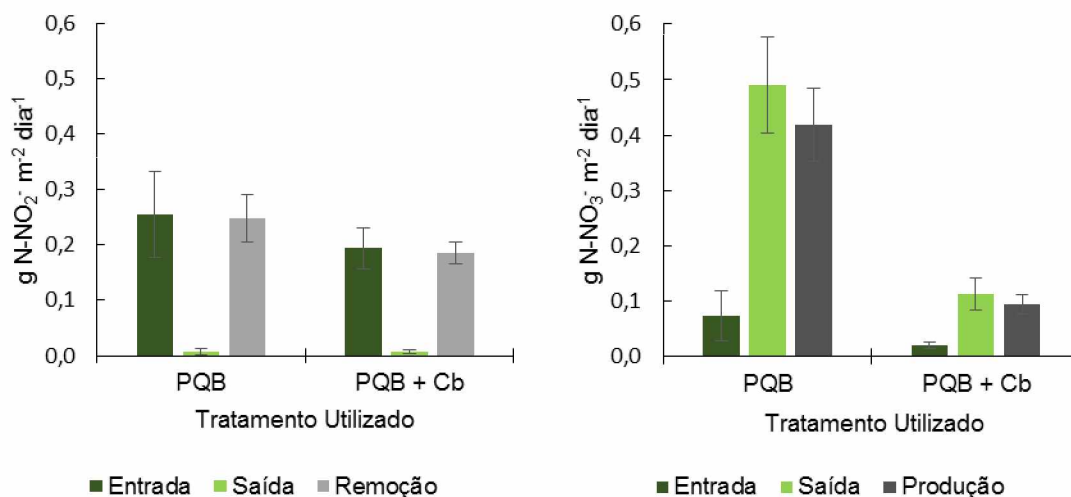


Figura 25 - Gráficos representativos dos valores de $N\text{-NO}_2^-$ e $N\text{-NO}_3^-$ obtidos para a fitoremediação

Em ambos os ensaios existiu remoção praticamente total de nitritos, no primeiro ensaio existiu uma remoção de $0,25 \text{ g N-NO}_2^- \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ e no segundo $0,19 \text{ g N-NO}_2^- \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Por outro lado existiu muita produção de nitratos, no primeiro ensaio foram produzidos $0,42 \text{ g N-NO}_3^- \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ e no segundo $0,09 \text{ g N-NO}_3^- \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Analisando os dados obtidos para nitritos e nitratos conjuntamente com os dados de azoto amoniacal é bastante plausível afirmar que existiu nitrificação, que é o principal mecanismo de diminuição do teor em azoto amoniacal numa ZHA, no entanto efetuando o balanço mássico verifica-se que no primeiro ensaio apenas 8% do azoto amoniacal removido é transformado em nitratos.

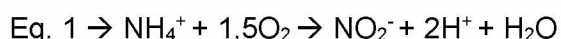
A oxidação do azoto amoniacal a nitrato dá-se em duas etapas necessitando de bastante oxigénio disponível. Na primeira etapa, nitratação, o NH_4^+ é convertido a nitrito pelas bactérias oxidantes de amónio. Na segunda etapa, nitrificação, o nitrito é convertido para nitrato por ação das bactérias que oxidam o nitrito (Faulwetter *et al.*, 2009). Neste processo é consumida uma grande quantidade de alcalinidade, aproximadamente $8,64 \text{ mg HCO}_3^- \text{ mg}^{-1} \text{ NH}_4^+$ oxidado, pelo que em geral, ocorre a diminuição de pH (Vymazal, 2007), situação que também se verificou em ambos os ensaios, no entanto também pode ter sido causada pela remoção de MO, como já foi referido.

Em suma o azoto amoniacal pode ter sofrido nitrificação, no entanto, fazendo o balanço mássico, percebe-se que nem todo o azoto amoniacal se transformou em nitratos, podendo ter sido removido por diferentes fatores como assimilação pelas plantas e microrganismos, adsorção de amónio (porém, a capacidade de troca iónica de amónio com os minerais do material filtrante não é considerada como sendo uma forma de

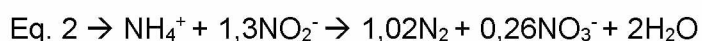
remoção permanente (Sezerino, 2006) e oxidação por *anammox*. No balanço mássico do azoto amoniacal o teor afluyente terá de ser equivalente ao efluente somando ainda o teor removido e o assimilado pelas plantas.

Não foi efetuado nenhum estudo foliar para se proceder à despistagem na assimilação de N-NH_4^+ pelas plantas, no entanto sabe-se que as macrófitas existentes nas ZHA requerem nutrientes para o seu crescimento e reprodução. Dado ao facto de que são altamente produtivas, podem ser incorporados na sua biomassa consideráveis quantidades de nutrientes (Sezerino, 2006; Lee e Scholz, 2007). A forma de incorporação do azoto na biomassa das macrófitas é a assimilação. Trata-se de uma variedade de processos biológicos que convertem formas inorgânicas do azoto a compostos orgânicos, os quais servem de reserva para as células e tecidos das plantas (Vymazal, 2006). As macrófitas utilizam enzimas (nitrato redutase e nitrito redutase) para converter o azoto oxidado às formas assimiláveis de amónio. A capacidade que apresentam para assimilar o azoto encontra-se na faixa de 200 a 2500 kg N ha⁻¹ ano⁻¹ (0,05 a 0,68 g m⁻² dia⁻¹), sob condições de clima temperado (Sezerino, 2006).

Sabendo que o nitrito é removido quase na totalidade, que no primeiro ensaio foram removidos 5,0 g N-NH₄⁺ m⁻² dia⁻¹ e considerando que foram assimiladas 0,68 g N-NH₄⁺ m⁻² dia⁻¹ e nitrificadas 0,42 g N-NH₄⁺ m⁻² dia⁻¹, pode concluir-se que a maioria do N-NH₄⁺ terá sido removido pelo processo *anammox*, onde o NH₄⁺ reage, em condições anóxicas, com o ião nitrito. Este tipo de reação é conhecida por oxidação anaeróbia do amónio e o produto final desta reação é o azoto molecular (van Loodstrech e Jetten, 1998). O nitrito utilizado pelas bactérias pode ser originado a partir de uma nitrificação interrompida (sem formação de nitrato, Eq. 1) ou adicionado ao processo (Third *et al.*, 2001, Sun e Austin, 2006).



O nitrito pode ser utilizado pelas bactérias *anammox* “planctomycete” que em anaerobiose oxidam o azoto amoniacal utilizando o nitrito como o principal aceitador de eletrões (Eq. 2).



O processo necessita de algum oxigénio (1,9 g O₂ g⁻¹ N-NH₄⁺) para a formação de nitrito e crescimento microbiano, mas muito menos que a nitrificação convencional (Sliekers *et al.*, 2002).

6. Conclusões

O desenvolvimento e afinação da aplicação do processo de precipitação química ao tratamento de lixiviados, aplicando um reagente de baixo custo, com propriedades desinfetantes e sem efeitos nocivos para o ambiente, cal, permite pré-tratar uma água residual altamente contaminante, o lixiviado de RSU. É esse mesmo reagente é o responsável pela captura de CO₂ atmosférico e a sua transformação em carbonatos, contribuindo para abaixamento dos gases com efeito de estufa. Este processo é inovador, pois associa tratamento de lixiviados a mitigação de CO₂ atmosférico. Para além disso recupera totalmente o reagente aplicado tornando-o num produto comercializável. Gera lamas com níveis muito reduzidos de humidade e estáveis que poderão ter potencial de valorização, por exemplo no próprio aterro, o que eliminaria a necessidade de transporte e de desidratação das mesmas, contribuindo também para o abaixamento da pegada de carbono associada ao seu transporte. Remove totalmente a amónia existente no lixiviado, com potencialidades para vir a ser capturada e assim pode tornar-se num produto comercializável e ao mesmo tempo impedindo-a de atingir as águas recetoras, eliminando o impacte ambiental associado á amónia. Este processo alia tratamentos de lixiviados a mitigação de CO₂ atmosférico e por isso é uma tecnologia que ajudará a cumprir a Decisão «Partilha de esforços» (DPE) nº.406/2009/CE, que define objetivos vinculativos anuais em matéria de emissão de gases com efeito de estufa para os países da União Europeia (UE) para o período de 2013-2020.

A utilização de uma etapa de fitorremediação na afinação do lixiviado é uma etapa muito importante, pois permite a utilização do conceito de economia verde, uma vez que a biomassa ainda poderá ser reutilizável. Para além de não se verificar a formação de lamas e sem apresentar necessidade de adição de mais reagentes, esta etapa permite a afinação de compostos azotados, com remoções de cerca de 50% após PQB, e matéria orgânica, com remoções de cerca de 40% após PQB e PQB + Carbonatação.

7. Referências Bibliográficas

- A. Sania, M. Rashida, N. Hanirab, C. M. Hasfalinab (2014). The Influence of pH on the Removal of Ammonia from a Scheduled Waste Landfill Leachate, *Jurnal Teknologi*.
- Almeida M. (2012). Remoção de Compostos de Azoto em Efluente de Suinicultura por Recurso à Fitorremediação. Universidade Técnica de Lisboa. Instituto Superior Técnico. Lisboa, Portugal.
- Amor, C., E. de Torres-Socias, J.A. Peres, M.I. Maldonado, I. Oller, S. Malato and M.S. Lucas (2015). Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. *J. Hazard. Mater.*, 286: 261-268.
- APHA (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Edition, American Public Health Association, Washington DC, United States.
- Bagchi A. (1990). Wiley Interscience. Design, construction & monitoring of sanitary landfill. USA.
- Baig, M. N., L. A. Darwent, N. K. Harker and J. T. O'Donovan (1999). Preharvest Applications of Glyphosate for Yellow Toadflax (*Linaria vulgaris*) Control. *Weed Technology* 13: 777-782.
- Borzzaconi L., López I., Ohanian M. y Viñas M. (1996). "Degradación anaerobia de lixiviado de relleno sanitario y post-tratamiento aerobio", IV Seminario-Taller Latinoamericano sobre tratamiento anaerobio de aguas residuales, Bucalamanga, Colombia.
- Brix, H, Arias, C.A. e Bubba, del M. (2001). Media selection for sustainable phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands. *Wat. Sci. Tech.*, 44 (11-12), 47-54.
- Brix, H. (2003). Plants used in constructed wetlands and their functions, in: *Proc. Conf. The Use of Aquatic Macrophytes for Wastewater Treatment in Constructed Wetlands*, V. Dias and J. Vymazal, eds., ICN and INAG, Lisbon, Portugal, 81-109.
- Bulc G. (2006). Long term performance of a constructed wetland for landfill leachate treatment. *Ecological Engineering* 26, 365.
- Carvalho, M.F.N; Prazeres, A.R.S.; Toledo, F.J.R. (2013). "Tratamento de Águas Residuais da Indústria de Queijo Mediante Processos em Série de Precipitação Química, Neutralização Natural e Biodegradação Aeróbia", Patente de Invenção

- Nacional n.º PT 105455, Refª. DP/01/2013/27454. Boletim da Propriedade Industrial, Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI).
- Cheng S., Grosse W., Karrenbrock F., Thoennessen M. (2002). Efficiency of constructed wetlands in decontamination of water polluted by heavy metals. *Ecological Engineering* 18, 317.
- Cossu R, Haarstad K., Lavagnolo M. y Littaru P. (2001), "Removal of municipal solid waste COD and NH₄-N by phyto-reduction: A laboratory-scale comparison of terrestrial and aquatic species at different organics loads", Elsevier Science Ltd. www.elsevier.com/locate/ecoleng.
- Decreto-lei n.º 183/2009. Diário da República, 1.ª série — N.º 153 — 10 de Agosto de 2009.
- Decreto-lei nº 236/98, de 1 de agosto. Diário da República nº 176 - I Série- A. Ministério do Ambiente. Lisboa.
- Decreto-lei nº 276/2009, de 2 de outubro. 1.ª série — N.º 192 — 2 de Outubro de 2009. Ministério do Ambiente. Lisboa.
- Ding A., Zhang Z., Fu J. y Cheng L. (2001), "Biological control leachate from municipal landfill", Elsevier Science Ltd, www.elsevier.com/locate/ecoleng
- Dowling R.J., Niraula S., Chang M.C., Done S.J., Ennis M., McCready D.R. (2015). Changes in insulin receptor signaling underlie neoadjuvant metformin administration in breast cancer: a prospective window of opportunity neoadjuvant study. *Breast Cancer Res.* 17:32.
- Ehrig H. J. (1999), "Cantidad y contenidos de lixiviados de rellenos de desechos domésticos", CEPIS/OPS.
- EN-15604 (2009). Fertilizers – Determination of different forms of nitrogen in the same sample, containing nitrogen as nitric, ammoniacal, urea and cyanamide nitrogen. European Standard, January.
- Faulwetter, J. L., Gagnon, V., Sundberg, C., Chazarenc, F., Burr, D. M., Brisson, J., Camper, K. A. e Stein, R. O. (2009). Microbial processes influencing performance of treatment wetlands: A review. *Ecol. Eng.* , 35 (6), 987-1004.
- Ferraz, F. M., J. Povinelli, and E. M. Vieira. (2013). Ammonia Removal from Landfill Leachate by Air Stripping and Absorption. *Environmental Technology.* 34(15): 2317–2326.

- Hunt, P. G., Szogi, A. A., Humenik, F.J., Rice, J. M., Matheny, T. A. e Stone, K.C. (2002), Constructed wetlands for treatment of swine wastewater from an anaerobic lagoon. *Trans ASAE*, 45, 639-647.
- Hunt, P.G., Matheny, T.A. e Szogi, A.A. (2003). Denitrification in constructed wetland used for treatment of swine wastewater. *J. Environ. Qual.*, 32(2), 727-735.
- Iamchaturapatr, J., Yi, S.W. e Rhee, J.S. (2007). Nutrient removals by 21 aquatic plants for vertical free surface-flow (VFS) constructed wetland. *Ecol. Eng.*, 29 (3), 287-293.
- Johansson L. (1997). The use of LECA for the removal of phosphorus from wastewater. *Wat. Sci. Tech.*, 35 (5), 87-93.
- Kadlec H. (2003). Integrated natural systems for landfill leachate treatment. *Wetlands – nutrients, metals and mass cycling*. Vymazal J. (Ed.) Backhuys Publishers, Leiden pp. 1-33.
- Kadlec, R.H., Wallace, S. (2008). *Treatment Wetlands* 2nd ed., CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, New York, 1-1048 pp.
- Keenan, J. D., Steiner, R. L., and Fungaroli, A. A. (1983). "Landfill Leachate Treatment," *Journal Water Pollution Control Federation*.
- Klomjek, P. e Nitorisavut, S. (2005). Constructed treatment wetland: a study of eight plant species under saline conditions. *Chemosphere*, 58 (5), 585-593.
- Lee, B. e Scholz, M. (2007), What is the role of *Phragmites australis* in experimental constructed wetland filters treating urban runoff *Ecological Engineering*, 29, 87-95.
- Lekang, O.I. e Kleppe, H. (2000). Efficiency of nitrification in trickling filters using different filter media. *Aquacult. Eng.*, 21, 181–199.
- Lema, V., S. Kamau, and Khama Rogo. (1989). *Epidemiology of Abortion in Kenya*. Nairobi: Centre for the Study of Adolescence.
- Levy, J.Q. e Cabeças, A.J. (2006). *Resíduos Sólidos Urbanos – Princípios e Processos*. AEPSA. Lisboa.
- Lin, X., LAN, C. e Shu, W. (2003). Treatment of landfill leachate by subsurface-flow constructed wetland: a microcosm test. *Third Int. Vetiver Conf.*
- Maehlum T. (1995). Treatment of landfill leachate in on-site lagoons and constructed wetlands. *Wat. Sci. Tech.* 32, (3), 129.

- Martin D., Johnson D. (1995). The use of extended aeration and in-series surface-flow wetlands for landfill leachate treatment. *Wat.Sci.Tech.* (32), 119.
- Metcalf & Eddy (2003). *Wastewater engineering treatment disposaland reuse*. 4^a ed., New York, McGraw-Hill Higher Education, 1-1815 pp.
- Monteiro C. (2007). Avaliação do funcionamento da ETAL do aterro sanitário de vila Ruiva e proposta de reabilitação. FCT – UNL.
- Obarska H., Haustein E., Wojciechowska E. (2005). Distribution of heavy metals in vegetation of constructed wetlands in agricultural catchment. J. Vymazal (Ed.) *Natural and Constructed Wetlands: Nutrients, Metals and Management*, Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands, pp. 125-134.
- Peverly H., Surface M., Wang T. (1995). Growth and trace metals absorption by *Phragmites australis* in wetlands constructed for landfill leachate treatment. *Ecological Engineering* 5, 21.
- Quelhas dos Santos, J. (1995). *Fertilização e Poluição: Reciclagem Agro-Florestal de Resíduos Orgânicos*. Edição de Autor. Lisboa.
- Reddy, R., DeLaune, R. (2008). *Biogeochemistry of wetlands: science and applications*. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, New York, 1-806 pp.
- Renou S, Poulain S, Givaudan JG, Moulin P. (2009). Amelioration of ultrafiltration process by lime treatment: case of landfill leachate. *Desalination*; 249:72–82.
- Renou, S., Givaudan J.G, Poulain, S., Dirassouyan, F., Moulin, P. (2008). Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials* 150: 468 – 493.
- Rivas, F.J., Beltrán, F., Carvalho, B., Gimeno, O., Frades, J. (2005). Study of Different Integrated Physical-Chemical + Adsorption Processes for Landfill Leachate Remediation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (8), 2871-2878.
- Rivas, F.J., Beltrán, F., Carvalho, F.,Acedo, B., Gimeno, O. (2004). Stabilized leachates:sequential coagulation-flocculation + chemical oxidation process. *J.Hazard. Mater.* B116 (1-2), 95-102.
- Robles, M. F. (2005). “Generación de biogás y lixiviados en los rellenos sanitarios”. IPN Impreso en México. ISBN: 970-36-0214-2.
- Rodier, J. (1989). *Análisis de las aguas, aguas naturales, aguas residuales, aguas de mar*. Ediciones Omega.

- Sawyer, C.N, McCarty, P.L., Parkin, G.F. (1994). Chemistry for Environmental Engineering. 4th Edition, McGraw-Hill, Inc, New York, United States.
- Schiopu A.M., Gavrilescu M. (2010). Options for the treatment and management of municipal landfill leachate: common and specific issues, Clean – Soil Air Water 38, 1101-1110.
- SEMARNAT (2003). Norma Oficial Mexicana 083, Especificaciones de protección ambiental para la selección del sitio, diseño, construcción, operación, monitoreo, clausura y obras complementarias de un sitio de disposición final de residuos sólidos urbanos y de manejo especial.
- Sezerino, P.H. (2006). Potencialidade dos filtros plantados com Macrófitas (constructed wetlands) no pós-tratamento de lagoas de estabilização sob condições de clima subtropical. Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- Sharma V. K. and Sapienza F. C. (1990). National Waste Processing Conference. Integrated Waste Management.
- Sliekers, A. O. Derwort, N., Campos Gomez, J. L., Strous, M., Kuenen, J. G., e Jetten, M. S. M. (2002). Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor, Wat. Res., 36 (10), 2475–2482.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2005). APAH (American Public Health Association), 21st Edition, Washington.
- Steiner, G. R. e Freeman, R.J. (1989). Configuration and substrate design considerations for constructed wetlands wastewater treatment. In: D.A. Hammer, Editor, Constructed Wetlands for Wastewater Treatment, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, 363–377.
- Sun, G. e Austin, D. (2006). A mass balance study on nitrification and deammonification in vertical flow constructed wetlands treating landfill leachate. In Proc. 10th International Conf. on Wetland Systems for Water Pollution Control, Lisbon Portugal, Vol I, 187-195.
- Tatsi, A., Zouboulis, A. (2002). A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate (Thessaloniki, Greece). Adv. Environ. Res. 6, 207–219.
- Third, K. A., Sliekers, A. O., Kuenen, J. G, Jetten, M. S. M. (2001). The CANON system (Completely Autotrophic Nitrogen removal Over Nitrite) under ammonium

- limitation: Interaction and competition between three groups of bacteria. *System, Appl. Microbiol.*, 24(4), 588–596.
- Truong, P. e Hart, B. (2001). Vetiver system for wastewater treatment .Technical Bulletin nº 2001/2. Pacific Rim Vetiver Network. Office of the Royal Development Projects Board, Bangkok, Thailand.
- Truong, P., Gordon, I. e Armstrong, F. (2002). Vetiver grass for saline land rehabilitation under tropical and Mediterranean climate, Eight National Conference Productive Use of Saline Lands Perth, Australia.
- van Loodrecht, M.C.M. e Jetten, M.S.M. (1998). Microbiological conversions in nitrogen removal. *Wat. Sci. Tech.*, 38 (1), 1–7.
- Varenes, A. (2003). Produtividade dos Solos e Ambiente. Escolar Editora, Lisboa, Portugal.
- Vymazal, J. (2003). Types of Constructed Wetlands 1st International seminar on the use of aquatic macrophytes for wastewater treatment in constructed wetlands, in: Proc. Conf. The Use of Aquatic Macrophytes for Wastewater Treatment in Constructed Wetlands, V. Dias and J. Vymazal, eds., ICN and INAG, Lisbon, Portugal, 35-79.
- Vymazal, J. (2006). Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Science of the Total Environment*, 1-18.
- Vymazal, J. (2007). Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Sci. Total Environ.*, 380 (1-3), 48-65.
- Xia, H.P, Liu, S.Z., e Ao, H.X. (2002). Study on purification and uptake of vetiver grass to garbage leachate. *Proceedings of the Second International Conference on Vetiver*. Office of the Royal Development Projects Board, Bangkok. 393-403.
- Ye Z., Baker J., Wong H., Willis J. (1997). Zinc, lead and cadmium tolerance, uptake and accumulation by the common reed, *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steudel. *Ann Bot*, pp. 363-370.

**Tratamento de lixiviados por precipitação química,
carbonatação e afinação por fitoremediação**

Mário Sérgio Mendes Ramalho

Beja

2015

Instituto Politécnico de Beja
Escola Superior Agrária de Beja
Mestrado em Engenharia do Ambiente

**Tratamento de lixiviados por precipitação química,
carbonatação e afinação por fitoremediação**

Tese de Mestrado

**Realizada e apresentada na Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico
de Beja**

Elaborado por: Mário Sérgio Mendes Ramalho

Orientador: Doutora Maria de Fátima Nunes de Carvalho

Co-orientadores: Doutora Maria Adelaide Araújo Almeida e Doutora Patrícia
Alexandra Dias Brito Palma

Beja

2015

Aos meus pais e aos meus irmãos,
Laura, Rafaela e Bruno

*“Água fonte de vida
Água esperança
Água que mata a sede
Água que molha a planta.*

*Água que brota da terra
Água que sai do chão
Água que molha o trigo
Trigo que faz o pão.”*

Maria da Conceição do Amparo

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a partilha de conhecimentos científicos e valores, o incentivo, o interesse, a disponibilidade e o apoio aos meus orientadores (Doutora Maria de Fátima Nunes de Carvalho, Doutora Maria Adelaide Araújo Almeida e Doutora Patrícia Alexandra Dias Brito Palma) que me transmitiram a força, dedicação e amizade para a elaboração desta tese e durante todo o meu percurso académico.

Agradeço também a todos os colaboradores do Laboratório de Controlo de Qualidade de Água (Eng.^a Maria José Imaginário, Dr.^a Ivone Castanheira e técnica Mariana Raposo) pela partilha de conhecimentos técnicos e metodológicos, pelo apoio laboratorial, disponibilidade, incentivo e amizade durante a realização deste trabalho de investigação.

Dirijo um especial e forte agradecimento a todos os colegas estagiários no Laboratório de Controlo de Qualidade de Água, em especial, ao Toni Jovanivic, Francisco Burquette, Daniela Caeiro, Inês Martins, Mikaella Sarttyny, Rocio Lopez, Maura Sobral, Ana Baltazar, Márcia Farto e Clarisse Mourinha pelo apoio, entreajuda e convivência tornando o local de trabalho de investigação bastante agradável. Foram colegas que se tornaram fortes amigos pela partilha de diferentes culturas, ideais e valores.

A todos os professores que me acompanharam durante a minha vida de estudante que, de forma direta ou indireta, me deram as capacidades e conhecimentos necessários para a realização desta tese e para cumprir mais um objetivo pessoal.

À equipa do aterro sanitário de Vila Ruiva (AMCAL) pela prontidão, disponibilidade, suporte, e fornecimento das recolhas, em especial ao Eng.^o Carlos Monteiro.

Por último (no entanto mais importante) agradeço a toda a minha família, que moldou a minha personalidade e me proporcionou as condições necessárias e essenciais para cumprir os meus objetivos académicos. Obrigado pelo apoio, incentivo, carinho, paciência e dedicação.

Índice

1. Resumo	1
2. Justificação e objetivos da presente dissertação:	2
3. Introdução.....	3
3.1. Considerações gerais	3
3.2. Lixiviados.....	3
3.2.1. Definições.....	4
3.2.2. Produção de lixiviados.....	4
3.2.3. Caraterísticas físico-químicas dos lixiviados	6
3.3. Estado da arte em tratamento de lixiviados	7
3.4. Diagnóstico da realidade visada com o presente trabalho	10
3.5. Uso de cal em tratamento de lixiviados.....	11
3.6. Fitoremediação no tratamento de lixiviados	13
3.6.1. Classificação das ZHA.....	13
4. Materiais e Métodos	16
4.1. Instalações e Procedimentos Experimentais.....	16
4.1.1. Recolha do Lixiviado de Aterro Sanitário	16
4.1.2. Ensaio de Precipitação Química Básica.....	16
4.1.3. Ensaio de Sedimentação	16
4.1.4. Ensaio de Carbonatação.....	16
4.1.5. Ensaio de Coagulação-Floculação.....	17
4.1.6. Ensaio de Fitoremediação	17
4.2. Métodos e Técnicas Experimentais	17
4.2.1. Caracterização Físico-química de Lixiviado Bruto e Tratado	17
4.2.2. Caracterização Físico-química de Lamas	22
5. Resultados e Discussão	24
5.1. Caraterização físico-química do lixiviado da AMCAL	24
5.2. Sequências de tratamento utilizadas neste trabalho	26

5.3.	Aplicação de processos de precipitação química básica	27
5.3.1.	Estudo da influência da quantidade de reagente aplicado.....	28
5.3.2.	Estudo da influência do tempo de agitação	31
5.3.3.	Caracterização do lixiviado tratado por precipitação química básica	34
5.3.4.	Caraterização físico-química das lamas obtidas por precipitação química básica	35
5.4.	Estudo de reações de carbonatação com CO ₂ atmosférico.....	37
5.4.1.	Estudos da diminuição do pH e sequestro de CO ₂ atmosférico.....	37
5.4.2.	Estudos de remoção de amônia durante as reações de carbonatação com o CO ₂ atmosférico	40
5.4.3.	Caraterização físico-química das lamas obtidas durante as reações de carbonatação	42
5.4.4.	Caraterização do sobrenadante obtido durante as reações de carbonatação	43
5.5.	Efeito da etapa coagulação/floculação/sedimentação no processo de precipitação química básica.....	45
5.6.	Estudo do processo de fitoremediação para afinação do efluente.....	48
6.	Conclusões	56
7.	Referências Bibliográficas	57

Índice de Figuras

Figura 1 - Esquema de fluxo sub-superficial vertical descendente	13
Figura 2 - Agregados leves de argila expandida.....	14
Figura 3 - Vetiveria zizanioides.....	15
Figura 4 - Duas montagens laboratoriais para determinação de ureia.....	23
Figura 5 - Linhas de tratamento utilizadas nesta tese.....	26
Figura 6 - Tratamento do lixiviado por PQB.....	27
Figura 7 - Seis ensaios com diferentes quantidades de cal aplicada (esquerda) e sete ensaios com diferentes tempos de agitação (direita).....	27

Figura 8 - Estudo da influência da quantidade de cal aplicada durante a etapa de precipitação química durante 50 minutos de agitação.....	28
Figura 9 - Influência da quantidade de cal aplicada na sedimentabilidade das lamas obtidas por PQ (gráfico da Esquerda) e da quantidade de lama final formada após 120 minutos de sedimentação (gráfico da direita).....	30
Figura 10 - Compactação de lamas após tratamento por PQB ao lixiviado.....	30
Figura 11 - Estudo da influência do tempo de agitação durante a etapa de precipitação química para um volume de reagente de 160 mL^{-1} de solução de cal adicionada.....	31
Figura 12 – Influência do tempo de agitação durante a etapa de precipitação química para um volume de reagente de 160 mL^{-1} de solução de cal adicionada (gráfico da Esquerda) e da quantidade de lama final formada após 120 minutos de sedimentação (gráfico da direita).	33
Figura 13 - Lamas obtidas após tratamento por PQB ao lixiviado (desidratadas por secagem natural)	36
Figura 14 - Gráfico representativo do pH e CE após Carbonatação do lixiviado (topo) e da água destilada com azoto amoniacal (base)	37
Figura 15 - Ensaio de Carbonatação após PQB.....	39
Figura 16 - Gráfico representativo do azoto amoniacal e Kjeldahl, durante a Reações de Carbonatação do lixiviado, (topo) e para a água bruta (base)	40
Figura 17 - Gráfico representativo do NO_2^- e NO_3^- após Carbonatação do lixiviado	41
Figura 18 - Lamas resultantes da carbonatação após PQB (desidratadas por secagem natural)	42
Figura 19 - Gráficos representantes da caracterização dos ensaios com coagulação/floculação (Cb=carbonatação; Cg=coagulação).....	46
Figura 20 - Esquema de leitos em fluxo vertical em série (esquerda). Piloto de fitoremediação com <i>Vetiveria zizanioides</i> (direita).	48
Figura 21 - Gráficos representativos dos valores de pH e CE obtidos para a fitoremediação	50
Figura 22 - Gráficos representativos dos valores de Eh e OD obtidos para a fitoremediação	51
Figura 23 - Gráfico representativo dos valores de CQO obtidos para a fitoremediação ...	52

Figura 24 - Gráficos representativos dos valores de $N-NH_4^+$ (a) e $N-Kj$ (b) obtidos para a fitoremediação.....	53
Figura 25 - Gráficos representativos dos valores de $N-NO_2^-$ e $N-NO_3^-$ obtidos para a fitoremediação.....	54

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Composição típica dos lixiviados	6
Tabela 2 - Caracterização de diferentes tipos de lixiviados	7
Tabela 3 - Tecnologias utilizadas no tratamento de lixiviados	10
Tabela 4 - Caracterização de diferentes tipos de lixiviados após tratamento com cal.....	12
Tabela 5 - Caracterização do lixiviado bruto.....	24
Tabela 6 - Caracterização do lixiviado, utilizado nesta tese, em anos anteriores	25
Tabela 7 - Caracterização do lixiviado após tratamento por PQB.....	34
Tabela 8 - Caracterização das lamas resultantes da PQB realizada ao lixiviado	35
Tabela 9 - Caracterização das lamas resultantes da carbonatação após PQB ao lixiviado	42
Tabela 10 - Caracterização do lixiviado após tratamento por PQB e Carbonatação.....	43
Tabela 11 - Percentagens de remoção após PQB e Carbonatação	44
Tabela 12 - Condições operatórias para cada ensaio com coagulação/floculação	45
Tabela 13 - Condições operatórias nos dois ensaios (PQB e PQB + Carbonatação) utilizados na fitoremediação	49

1. Resumo

Aplicando uma solução de CaO a 200 g/L ao lixiviado estabilizado do aterro sanitário da AMCAL em agitação rápida de 300 rpm, durante 40 minutos, a pH de tamponamento, seguido de 20 minutos de sedimentação, obtém-se um lixiviado clarificado e um volume de lamas de 20 %. Esta etapa permite obter remoções de 100% de CBO_5 e P_{total} , 66% de CQO, 66% de sulfatos. Os metais Zn, Fe, Mn, Cr, Cu e Pb foram removidos a 95, 98, 97, 90, 75 e 74, respectivamente. As remoções de N-NH_4^+ , N-Kjeldhal e orgânico foram de 16, 22 e 66, respectivamente. Também se verificaram remoções de nitritos e nitratos de 96 e 88 %, respectivamente. A subsequente etapa de carbonatação com o CO_2 atmosférico durante 8 dias, permite atingir remoções totais de Ca e Mg bem como de NH_4^+ . Elevando-se nesta etapa a remoção de sulfatos para os 83%. As lamas obtidas por precipitação química apresentam-se alcalinas, com elevado teor de matéria seca, 97,8 e com cerca de 10% de matéria orgânica. Apresentam isentas de crômio e baixas concentrações de Cu, Pb, Mn, Fe e Zn. Por outro lado as lamas obtidas por carbonatação, apresentam um pH cerca de 10, 14,9% de matéria orgânica, 96,5 de matéria seca, 0,12% de ureia. Apresentam um teor de N-NH_4^+ de 0,79 g/kg e 1,85 g/kg de azoto amoniacal. A etapa de fitoremediação aplicada ao lixiviado após precipitação química apresentou remoções totais de nitritos, 50% de N-NH_4^+ e 40% de CQO. Nesta etapa verificou-se ainda uma grande produção de nitratos.

2. Justificação e objetivos da presente dissertação:

Com o presente trabalho propõe-se desenvolver uma tecnologia inovadora para o tratamento de lixiviados que utiliza a adição de um único reagente de baixo custo, cal, numa única etapa, com posterior mitigação do CO₂ atmosférico e afinação final por fitoremediação. Assim pretende-se atingir simultaneamente vários objetivos:

1. Desenvolvimento da etapa de agitação rápida bem como da adição de solução de cal em condições inovadoras, de modo que simultaneamente seja removida:
 - A matéria orgânica a níveis muito elevados, > 60%;
 - Metais a níveis superiores a 95%;
 - Clarificação do lixiviado, por eliminação de SST e cor;
 - Obter lamas bastante compactadas, 8% do volume de líquido tratado e estáveis.
2. Desenvolvimento do processo de carbonatação com CO₂ atmosférico, sem agitação e sem alteração da temperatura do lixiviado, de modo a permitir atingir simultaneamente os seguintes objetivos:
 - Utilização do gás atmosférico com efeito de estufa, CO₂, para a realização de reações de carbonatação espontânea;
 - Baixar o pH e condutividade do lixiviado;
 - Transformar o CO₂ atmosférico em carbonatos;
 - Recuperar o Ca e Mg na forma de carbonatos e hidróxidos;
 - Remover totalmente o N-NH₄⁺;
 - Obter lamas resultantes da carbonatação com teor elevado de matéria orgânica e azoto.
3. Afinação do efluente por fitoremediação com *Vetiveria zizanioides* de modo a remover o excesso de matéria orgânica.

3. Introdução

3.1. Considerações gerais

A grande maioria da população acredita que a separação e deposição dos resíduos sólidos urbanos no contentor representa o fim dos mesmos. Mas infelizmente tal não se verifica. Depois da recolha é necessário haver um tratamento adequado que normalmente é a deposição em aterro sanitário controlado.

Os resíduos depositados nos aterros sanitários sofrem processos naturais de degradação aeróbia e anaeróbia, dos quais resultam subprodutos sólidos intermédios, produtos gasosos (metano e dióxido de carbono) e líquidos (lixiviados).

Os lixiviados são o resultado da degradação dos resíduos e da água da chuva, apresentam uma composição química variável que em geral depende das características dos resíduos depositados no aterro.

Os resíduos sólidos urbanos geralmente originam lixiviados de cor escura, odor desagradável e as suas características físico-químicas dependem da idade do aterro, mas normalmente apresentam elevadas concentrações de matéria orgânica, metais, salinidade e alcalinidade.

O alto poder contaminante associado aos lixiviados exige a aplicação de tratamentos adequados mediante o destino final: descarga em meio hídrico, descarga em coletores municipais de águas residuais, recirculação no próprio aterro ou ainda uso em pilhas de compostagem.

Por outro lado o revestimento do aterro sanitário apresenta-se da máxima importância, uma vez que os lixiviados podem contaminar os lençóis freáticos ou as águas superficiais.

3.2. Lixiviados

A palavra “lixiviado” vem do latim “*lixivia*, -ae”, substantivo feminino que significa lixivia. Os Romanos usavam este termo para se referirem aos sucos que destilavam das uvas antes de as pisarem, ou das azeitonas antes de as moerem.

3.2.1. Definições

O lixiviado é considerado como o principal e grande contaminante de um aterro sanitário. Na bibliografia existem estudos que evidenciam o grau contaminante destes líquidos que podem atingir as águas superficiais ou subterrâneas (Cossu *et. al.*, 2001; Ding *et. al.*, 2001), pelo que a avaliação da sua produção ao longo da vida do aterro sanitário e da variação da sua composição são dados valiosos para dimensionar uma Estação de Tratamento de Lixiviados (ETAL) de modo a minimizar os impactos negativos no meio ambiente.

Para se originar lixiviado é necessário alcançar o ponto de saturação de humidade dos resíduos e que continue a entrar mais água na massa de resíduos. Os lixiviados arrastam na sua passagem a matéria dissolvida, em suspensão, fixa ou volátil que tem como consequência a sua elevada carga orgânica, metais pesados, ácidos, sais e microrganismos. Estas características tornam o lixiviado altamente agressivo para o meio ambiente e com um maior potencial que muitos efluentes industriais.

Existem várias definições para o lixiviado, algumas delas definem-se seguidamente:

- Segundo o artigo 4º alínea j) do Decreto-Lei n.º 183/2009 de 10 de Agosto os «Lixiviados», são os líquidos que percolam através dos resíduos depositados e que efluem de um aterro ou nele estão contidos;
- Os lixiviados são líquidos que se formam pela reação, arraste e filtração dos materiais que constituem os resíduos e que contêm na forma dissolvida ou em suspensão, substâncias que podem infiltrar-se nos solos ou escorrer fora dos sítios em que se depositam os resíduos e pode dar lugar a contaminação do solo e de corpos de água, provocando a sua deterioração e representar um risco potencial para a saúde humana e organismos vivos (SEMARNAT, 2003);
- Robles (2005) define que o lixiviado é a água que percola através dos resíduos, contaminando-se na sua passagem com microrganismos e sobretudo, de substâncias químicas minerais e orgânicas.

3.2.2. Produção de lixiviados

O potencial de formação de lixiviados pode avaliar-se através de um balanço hidrológico que implique a soma de todas as quantidades de água que entram no aterro sanitário e a subtração das quantidades de água consumidas nas reações químicas, assim como a quantidade que sai na forma de vapor de água. A quantidade potencial de lixiviados é a

quantidade de água em excesso em relação à capacidade de retenção de humidade dos resíduos sólidos no aterro sanitário.

Existem varias metodologias para o cálculo teórico da produção de lixiviados num aterro sanitário. O método de avaliação mais utilizado é o do balanço de água de Thornthwaite.

Caudal percolado = Caudal pluvial – (caudal evaporado + caudal de escorrências + caudal retido)

Este método consiste em analisar as temperaturas médias mensais em °C, as precipitações no local, o tempo de iluminação solar e o fator de correção de cada mês de acordo com a latitude.

Este modelo foi recentemente aperfeiçoado a partir de observações empíricas. Uma delas é a inclusão de diferentes períodos de tempo para a geração do lixiviado: o primeiro durante a etapa de operação até ao seu encerramento definitivo e o segundo a partir do encerramento, quando se minimiza a entrada de água no local de deposição.

Bagchi (1990), define as seguintes equações:

- $L_v = P + S - E - CA \rightarrow$ Antes do encerramento do aterro sanitário

onde:

L_v = volume de lixiviado produzido antes de encerramento

P = volume de precipitação

S = volume de água obtida da compressão de lamas

E = volume de água perdida por evaporação

CA = capacidade de absorção dos resíduos sólidos

- $L_v' = P - ET - ES - AR \rightarrow$ Depois do encerramento do aterro sanitário

onde:

L_v' = volume de lixiviado produzido depois de encerramento

P = volume de precipitação

ET = volume de água perdida por evapotranspiração

ES = volume de água perdida por escorrimento

AR = volume de água retida pela cobertura final

De forma expedita, pode considerar-se que a produção média anual de lixiviados ronda os 15% a 25% da precipitação média anual (Levy e Cabeças, 2006).

3.2.3. Características físico-químicas dos lixiviados

O lixiviado de aterro sanitário é uma água residual complexa com variações consideráveis de composição e caudal (Renou, 2008). A qualidade dos lixiviados é determinada fundamentalmente pela composição dos resíduos depositados no aterro, pelas reações químicas que têm lugar, pelas condições de deposição de resíduos e pelas condições climáticas do local (Ehrig, 1999; Borzzaconi *et. al.*, 1996).

A tabela 1 mostra a composição típica dos lixiviados de aterros sanitários.

Tabela 1 - Composição típica dos lixiviados

Parâmetro	Intervalo de valores (mg/l, exceto onde se indica)	Parâmetro	Intervalo de valores (mg/l, exceto onde se indica)
Sólidos Dissolvidos Totais	584 - 55,000	Fósforo Total	ND - 234.0
Sólidos Suspensos Totais	2 - 140,900	Boro	0.87 - 13.0
Condutividade	480 – 72,500 mS cm ⁻¹	Bário	ND - 12.50
CBO ₅	6.6 - 99,000	Níquel	ND – 7.50
CQO	10.0 - 195,000	Azoto Nítrico	ND - 250.0
Carbono Orgânico Total	ND - 40,000	Chumbo	ND- 14.20
PH	3.7- 8.9	Cromo	ND – 5.60
Alcalinidade Total	ND - 15,050	Antimónio	ND – 3.19
Dureza	0.1 - 225,000	Cobre	ND – 9.0
Cloretos	2.0 - 11,375	Tálio	ND – 0.78
Cálcio	3.0 – 2,500	Cianeto	ND – 6.0
Sódio	12.0 - 6,010	Arsénio	ND - 70.20
Azoto Total	2.0 – 3,320	Molibdeno	0.01 - 1.43
Ferro	ND – 4,000	Estanho	ND – 0.16
Potássio	ND – 3,200	Azoto de Nitritos	ND – 1.46
Magnésio	4.0 – 780	Selénio	ND – 1.85
Azoto Amoniacal	ND – 1,200	Cadmio	ND – 0.40
Sulfatos	ND – 1,850	Prata	ND – 1.96
Alumínio	ND - 85.0	Berílio	ND – 0.36
Zinco	ND - 731.0	Mercúrio	ND – 3.00
Manganês	ND - 400.0	Turvação	40 - 500 NTU

Fonte: Bagchi, (1990)

Apesar da variabilidade que possa existir entre diferentes lixiviados, nos aterros sanitários podemos identificar três tipos principais, que são classificados em função do conteúdo de matéria orgânica (medida como CBO₅ e CQO), do seu grau de estabilização e da idade do aterro sanitário (tabela 2).

Tabela 2 - Caracterização de diferentes tipos de lixiviados

Parâmetro de referência	Idade (anos) e tipo de lixiviado		
	< 5 (jovem)	5-10 (médio)	> 10 (velho)
	I (biodegradável)	II (intermédio)	III (estabilizado)
pH	< 6.5	6.5 – 7.5	> 7.5
CQO (g l ⁻¹)	> 20	3 – 15	< 5
CQO/COT	< 2.7	2.0 – 2.7	> 2.0
CBO ₅ /CQO	< 0.5	0.1 – 0.5	< 0.1
Ácidos Gordos Voláteis (% COT)	> 70	5 – 30	< 5
Metais pesados (g l ⁻¹)	2	-	< 50 mg l ⁻¹

Fonte: Robles (2005).

3.3. Estado da arte em tratamento de lixiviados

Na maioria dos países, incluindo Portugal e em particular o Alentejo, a deposição de resíduos em aterro é o processo mais comum para eliminação de resíduos sólidos urbanos. Apesar das inúmeras vantagens que este processo de eliminação de resíduos apresenta, a consequente produção de lixiviados altamente poluídos e de composição e caudal variáveis, quer ao longo do ano quer ao longo dos anos de funcionamento do aterro, apresenta-se como a maior desvantagem deste processo de eliminação de resíduos. A consciencialização do impacte ambiental associado à produção de lixiviados forçou as autoridades a estabelecerem normas cada vez mais restritas para a descarga destas águas residuais no meio hídrico. Por outro lado, a complexidade da composição do lixiviado (caraterísticas recalcitrantes e tóxicas da matéria orgânica, elevadas concentrações em metais e azoto amoniacal, bem como a elevada salinidade e variabilidade de composição de aterro para aterro, bem como com a idade do mesmo) fazem do seu tratamento uma tarefa onerosa, difícil e sem uma solução totalmente eficaz. Em consequência, as atuais Estações de Tratamento convencionais encontram-se sobredimensionadas ou não permitem atingir as metas legais em vigor. As várias soluções implementadas para o tratamento de lixiviados podem ser classificadas em três grupos: transferência de lixiviados que compreende o tratamento conjunto com águas

residuais domésticas ou a recirculação no próprio aterro; processos de biodegradação aeróbia e anaeróbia; processos físico-químicos: oxidação química, adsorção, precipitação química, coagulação/floculação, coagulação/flotação, sedimentação/flotação, *air stripping* e processos de filtração por membrana (Renou, 2008).

O tratamento dos lixiviados através da sua mistura com águas residuais domésticas levanta vários problemas, nomeadamente a sua baixa biodegradabilidade e toxicidade, bem como as elevadas concentrações de metais que podem aumentar a eficiência do tratamento e aumentar a sua concentração no efluente final (Renou, 2008, Lema *et al.*, 1989). A coagulação/floculação é usada como pré-tratamento antes do tratamento biológico ou membrana, em lixiviados jovens (Tatsi *et al.*, 2003) ou um pós-tratamento para lixiviados estabilizados (Schiopu e Gavrilescu, 2010, Tatsi *et al.*, 2003). Devido à limitada eficiência para a remoção de matéria orgânica não é apropriado para um tratamento completo. Os coagulantes usados são normalmente o cloreto férrico que é mais eficiente do que o alumínio na remoção de matéria orgânica para valores acima de 9. Os processos biológicos têm demonstrado ser muito eficazes na remoção de matéria orgânica e azotada para os lixiviados jovens que normalmente apresentam uma razão de CBO/CQO elevada ($> 0,5$). Com o envelhecimento do lixiviado, a presença de compostos refratários (principalmente ácidos húmicos e fúlvicos) tende a limitar muito a eficácia do processo. Por outro lado, a remoção de CQO baixa de 95-79% quando a concentração de N-NH_4^+ aumenta de 50 para 800 mg L^{-1} (Renou, 2008).

Para a remoção de amónia é comumente utilizado o processo de *amónia stripping* a pH alcalino por adição de cal ou NaOH e elevação da temperatura com agitação violenta. Normalmente apenas a amónia é eliminada durante esta etapa como pré ou pós – tratamento. A precipitação química é também usada como pré-tratamento ou pós-tratamento para a remoção do elevado teor de azoto de amónio (NH_4^+). Os iões NH_4^+ são precipitados sob a forma de fosfato de amónio magnésio com a adição de MgCl_2 e Na_2HPO_4 a um pH de 8,5-9. Nestas condições a concentração de amónia é reduzida em 98%. No entanto, para concentrações elevadas de amónia, a amónia remanescente ainda se apresenta acima do limite de descarga no meio hídrico.

A adsorção com Carvão Ativado em coluna ou em pó tem sido utilizada para a remoção de CQO recalcitrante e cor. A principal desvantagem é a necessidade de regeneração frequente de colunas ou equivalentemente um consumo elevado de carvão activado em pó.

A remoção de metais normalmente é realizada numa etapa de precipitação química com cal, atingindo-se remoções superiores a 90%.

As atuais inovações tecnológicas consistem em adaptações das tecnologias convencionais para as tornar mais eficazes e atrativas sob o ponto de vista económico (Renou, 2008). Destaca-se a combinação de tecnologia de separação por membrana e biorreatores que contribuem para trabalhar sistemas muito compactos com uma elevada concentração de biomassa e conseguindo uma baixa produção de lama, com uma excelente qualidade do efluente.

Consequentemente são necessários avanços científicos para desenvolver tecnologias que sejam simples, universais, adaptáveis e cumulativamente possam resolver todos os problemas de contaminação dos lixiviados: variabilidade temporal de composição e volume, matéria orgânica recalcitrante, carácter toxicológico, elevadas concentrações de metais e azoto amoniacal e elevada salinidade.

3.4. Diagnóstico da realidade visada com o presente trabalho

A tabela 3 resume a eficiência das várias tecnologias de tratamento aplicadas a lixiviados (Renou, 2008).

Tabela 3 - Tecnologias utilizadas no tratamento de lixiviados

Processo		Eficiência do Processo no Tipo de Lixiviado			Remoção (%)					Resíduos
		Jovem	Médio	Velho	CBO ₅	CQO	N-KJ	SST	Turvação	
Transferência	Combinado com Efluente Doméstico	Bom	Razoável	Pobre	Depende da ETAR	Excesso biomassa	-	-	-	-
	Reciclagem	Bom	Razoável	Pobre	>90	60-80	-	-	-	-
	Lagunagem	Bom	Razoável	Pobre	80	40-95	>80	30-40	30-40	Lama
Físico-químico	Coagulação/Floculação	Pobre	Razoável	Razoável	-	40-60	<30	>80	>80	Lama
	Precipitação Química	Pobre	Razoável	Pobre	-	<30	<30	30-40	>80	Lama
	Stripping	Pobre	Razoável	Razoável	-	<30	80	-	30-40	NH ₃
	Adsorção	Pobre	Razoável	Bom	>80	70-90	-	-	50-70	-
	Oxidação	Pobre	Razoável	Razoável	-	30-90	-	-	>80	O ₂ Residual
Biológico	Aeróbio	Bom	Razoável	Pobre	>80	60-90	>80	60-80	-	Excesso de biomassa
	Anaeróbio	Bom	Razoável	Pobre	>80	>85	>80	>99	40-60	Excesso de biomassa
Filtração por Membranas	Ultrafiltração	Razoável	-	-	-	50	60-80	>99	>99	Concentrado
	Nanofiltração	Bom	Bom	Bom	80	60-80	60-80	>99	>99	Concentrado
	Osmose Inversa	Bom	Bom	Bom	>90	>90	>90	>99	>99	Concentrado

Como se pode inferir da tabela 3, até à atualidade não existe um processo totalmente eficaz na eliminação simultânea de matéria orgânica, metais, salinidade e azoto amoniacal em tratamento de lixiviados. Para a descarga destas águas residuais no meio hídrico é necessário aplicar várias sequências de tratamento que, ou são onerosas ou não são eficazes durante todo o tempo de vida do aterro, à medida que o lixiviado se vai tornando estabilizado. Atualmente a tecnologia que melhor se adapta às normas de descarga é a osmose inversa, no entanto, dois problemas lhe estão associados: a obstrução frequente das membranas que requer um elevado grau de pré-tratamento ou uma intensa limpeza química das mesmas e que consequentemente resulta numa curta vida útil e diminui a produtividade do processo e, por outro lado, a origem de grande volume de concentrado, que tem de ser descarregado ou ainda tratado. Acresce ainda a presença de elevadas concentrações de azoto amoniacal presentes no lixiviado e que requerem remoções quase a 100%, para cumprir a norma de descarga. Assim, a maioria dos lixiviados ao ser tratado por processos de membrana necessita ainda de uma afinação final em relação à remoção do azoto amoniacal.

3.5. Uso de cal em tratamento de lixiviados

A cal é um dos produtos químicos mais versátil do mundo com inúmeras aplicações na indústria, utilização ambiental e química (Dowling *et al.*, 2015). No entanto, a produção de cal no final da década de 1980 reduziu drasticamente com a redução da procura por parte dos principais utilizadores de cal, a indústria de ferro e aço. O rejuvenescimento do uso da cal ocorreu por volta de meados de 1990 com a crescente utilização de cal na proteção do ambiente. A cal foi primordial na melhoria da aplicação industrial através do desenvolvimento e uso de tecnologias "amigas do ambiente". As propriedades antimicrobianas de cal tem sido uma fonte atraente de potenciais desinfetantes não químicos (Dowling *et al.*, 2015).

A tabela 4 (página seguinte) resume as condições de aplicação de cal em tratamento de lixiviados com o objectivo de clarificação. Para além destes usos pode-se destacar o uso de cal em amónia stripping”, para elevação de pH. A cal é utilizada normalmente na forma de cal hidratada e como coagulante, prevendo-se a formação de flocos na etapa de floculação. O pH de trabalho no processo de coagulação/floculação varia entre 9 e 12,3. Os resultados alcançados por esta etapa em relação à remoção de matéria orgânica variam entre 20 e 50% e percentagens de remoção de azoto amoniacal de 11 a 54%.

Renou (2008) estudou o pré-tratamento de lixiviados para posterior afinação por osmose inversa, adicionando uma solução de cal aos lixiviados, num processo de coagulação/floculação com uma concentração de cal que lhe permitisse obter um abaixamento máximo de condutividade por precipitação do carbonato de cálcio (remoção de cálcio e magnésio de 65-98%) e alcalinidade de 80-91% e assim obter um pré-tratamento adequado para a posterior afinação por osmose inversa. No entanto, este processo apenas remove elevadas concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} , removendo concentrações de CQO e N-NH_4^+ muito reduzidas, 0,4-25% 25-56%, respetivamente.

Tratamento de lixiviados por precipitação química, carbonatação e afinação por fitoremediação

Tabela 4 - Caracterização de diferentes tipos de lixiviados após tratamento com cal

Classificação do Lixiviado	Condições Experimentais								Remoção (%)					Produção de Lamas (%)	Referência
	CQO (g/L)	N- NH ₄ ⁺ (g/L)	Tipo de Reagente	Reagente (g/L)	pH	Tempo de Agitação (min.)	Floculação (min.)	Período de Sedimentação (min.)	CQO	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Alcalinidade	N- NH ₄ ⁺		
Jovem	18.5	1.0	Ca(OH) ₂	3.6	10	-	-	1,7	50	19,7	54	43,5	11	5	Keenan <i>et al.</i> , 1983
Jovem	5.94	-	Concentrado de Ca(OH) ₂	1.0	11	15	-	-	4	-	-	-	-	-	Baig <i>et al.</i> , 1999
Jovem pH=9.92	4.6	2.4	Cal empó	4	12.39	5 (300 rpm)	30, (30rpm)	30	-	-	-	-	54	-	Sani <i>et al.</i> , 2014
Médio	5.0	-	Ca(OH) ₂	3.4	9.5	-	0.076 (Polímero)	35	-	-	-	-	-	20	Sharma e Sapienza, 1990
Médio	2.92	0	Concentrado de Ca(OH) ₂	1.0	11	15	-	-	6	-	-	--	-	-	Baig <i>et al.</i> , 1999
Velho	5,5-70,9	0.9-3.1	Ca(OH) ₂	7	12	5 (200rpm)	55 (60 rpm)	60	30-40	-	-	-	-	-	Tatsi <i>et al.</i> , 2003
Velho	0.88	0	Concentrado de Ca(OH) ₂	1.0	11	15	-	-	20	-	-	-	-	-	Baig <i>et al.</i> , 1999
Velho	1.3-1.6	0.37-0.73	200 g Ca(OH) ₂ l ⁻¹	2.0-6.0	-	5 (300 rpm)	30 (30rpm)	30	0.4-25,6	65-94	65-98	80-91	25-56	-	Renou <i>et al.</i> , 2008 e 2009
Velho	2.4	1.2	Ca(OH) ₂ Comercial	24	11	-	-	30	20	-	-	-	13	18	Ferraz <i>et al.</i> , 2013
Velho pH=7.8	5.7	-	Ca(OH) ₂	2	9	3 (120 rpm)	20, (20rpm)	60	21	-	-	-	-	-	Amor <i>et al.</i> , 2015

3.6. Fitorremediação no tratamento de lixiviados

As zonas húmidas artificiais (ZHA) apresentam-se como um método alternativo ou complementar a qualquer tratamento ou afinação para lixiviados de aterro, com uma aplicação barata, simples de operar e com potencial para remover não apenas compostos de carbono e azoto, mas também compostos xenobióticos e metais pesados (Peeverly *et al.*, 1995; Ye *et al.*, 1997). Os processos que ocorrem em ZHA (desencadeados por ação de microrganismos, assimilação e libertação de enzimas pelas plantas ou filtração e adsorção pelo solo) podem ajudar no tratamento de lixiviados removendo compostos orgânicos voláteis por biodegradação e transformando o azoto amoniacal por processos de nitrificação e desnitrificação. Os metais são acumulados pelas hidrófitas principalmente em zonas subterrâneas (Peeverly *et al.*, 1995; Cheng *et al.*, 2002; Obarska *et al.*, 2005), precipitam na forma de sulfuretos e hidróxidos insolúveis, ou são submetidos a processos de permuta iónica nos sedimentos presentes no fundo do leito. As ZHA têm sido aplicadas com sucesso para o tratamento de lixiviados nos EUA (Martin e Johnson, 1995; Kadlec, 2003), e em países europeus (Noruega, Reino Unido, Eslovênia, Suécia) (Peeverly *et al.*, 1995; Maehlum, 1995; Bulc, 2006).

3.6.1. Classificação das ZHA

As ZHA são classificadas de acordo com o tipo de meio em que vivem as plantas dominantes que as povoam. Estas plantas são vulgarmente designadas por macrófitas e podem ser distinguidas em três categorias: emergentes, flutuantes e submersas. Em termos operativos, podem ser classificadas pela forma como o efluente as percorre, dividindo-se em sistemas de fluxo superficial e fluxo sub-superficial que poderá ser em movimento vertical ou horizontal. Nos estudos desta tese será utilizado um sistema com escoamento em modo sub-superficial vertical descendente (figura 1), onde a água residual a tratar é distribuída à superfície e percola na vertical, infiltrando-se rapidamente, até ser recolhida inferiormente junto à base do leito. Estes sistemas são utilizados tanto para remoção de MO, como para a nitrificação, no entanto apresentam pouca capacidade de promover condições ótimas para a ocorrência de desnitrificação e remoção de sólidos suspensos (Vymazal, 2003).

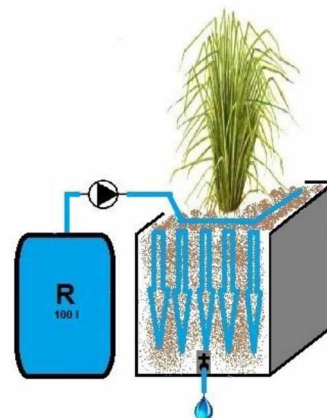


Figura 1 - Esquema de fluxo sub-superficial vertical descendente.

Matriz de Suporte

A matriz suporta a vegetação, fornece área para a fixação de microrganismos, e está ainda associada aos mecanismos físicos e químicos de tratamento. Afeta a capacidade de tratamento através do tempo de retenção hidráulico, condutividade hidráulica, superfície de contacto dos microrganismos com a água e da disponibilidade de oxigénio. A seleção do substrato é feita com base em critérios económicos, exigências de tratamento e tipo de fluxo hidráulico. Em sistemas com escoamento hidráulico em superfície livre habitualmente é utilizado o solo natural, em sistemas de fluxo sub-superficial basicamente são utilizados dois tipos de substrato: gravilha e/ou areia ou solo (Steiner e Freeman, 1989).

Nos leitos com escoamento sub-superficial vertical a seleção do material de enchimento é de extrema importância, dado que pode afetar a carga hidráulica a aplicar e também condicionar a taxa de transferência de oxigénio para o interior do leito. As características do material de enchimento e as propriedades da água residual a tratar interferem com a colmatação dos leitos. Sendo então necessário escolher um material que seja pouco suscetível à colmatação. Os agregados leves de argila expandida (figura 2) apresentam grande porosidade e condutividade hidráulica, existindo agregados com capacidade de adsorção de fósforo (Johansson, 1997; Brix *et al.*, 2001). Nestes materiais, a alta porosidade associada a área de superfície específica permite um melhor desenvolvimento e fixação do biofilme microbiano (Metcalf e Eddy, 2003; Lekang e Kleppe, 2000). Possuem a capacidade de reter algumas das substâncias presentes no afluente, através de fenómenos de adsorção, troca iónica ou outros processos físico-químicas. São bastante utilizados em filtros para o tratamento de águas de consumo ou águas residuais e começaram a ser utilizados em ZHA, como matriz de suporte.



Figura 2 - Agregados leves de argila expandida

Componente vegetativa da ZHA

As plantas (organismos fotoautotróficos) utilizam a energia solar e o carbono inorgânico, para produzirem matéria orgânica (MO), posteriormente utilizada por outros organismos heterotróficos (bactérias, fungos, macroinvertebrados), apresentando uma grande produtividade associada à grande capacidade de decompor e transformar MO e outras substâncias. São um elemento essencial na constituição das ZHA, apesar de alguns

processos, que ocorrem no interior destas, serem de natureza física e microbiológica, possuem várias funções relativamente ao tratamento dos efluentes (Brix, 2003).

Para os estudos de fitorremediação desta tese foi utilizada a *Vetiveria zizanioides* (figura 3), que é uma macrófita emergente por ser enraizada no substrato e cujas folhas se encontram fora de água. Em geral produz caules aéreos, folhas, raízes extensas e sistemas de rizomas. Esta planta é considerada intermédia entre terrestre e aquática e é muito produtiva, uma vez que aproveita as vantagens do meio terrestre e aquático, ou seja, não sofre limitações de água e tem um maior acesso à luz que as plantas submersas.

A *Vetiveria zizanioides* tem bastante resistência a condições de acidez ou basicidade, pelo que pode resistir a gamas de pH entre 3 e 10,5 e valores elevados de concentrações de metais pesados (As, Cd, Pb, Hg, Ni, Se e Zn) (Truong e Hart, 2001). Em solos salinos a sua produtividade diminui a partir de 8 mS cm^{-1} , mas consegue sobreviver até 46 mS cm^{-1} (Truong *et al.*, 2002). No entanto, há registo de não ter sobrevivido em testes com condutividade elétrica (CE) entre 14 a 16 mS cm^{-1} devido à conjugação de elevadas condutividades com alagamento e falta de oxigénio (Klomjek e Nitisoravut, 2005).

Foi aplicada no tratamento de lixiviados (Lin *et al.*, 2003), com CQO de 841 a 1668 mg l^{-1} e azoto amoniacal de 26 a 851 mg l^{-1} . Lin *et al.* (2003) observaram que quando a CQO e o azoto amoniacal foram de 1465 e 711 mg l^{-1} , respetivamente, o crescimento da planta foi afetado, mas quando a CQO e o azoto amoniacal foram ligeiramente inferiores, e de 1291 e 383 mg l^{-1} , não se notaram efeitos nefastos sobre o crescimento das plantas. Também concluíram que concentrações de CQO e azoto amoniacal superiores às referidas foram tóxicas para a planta. Xia *et al.*, (2002) também constatarem a possibilidade de tratar lixiviados com teores de CQO de 1120 mg l^{-1} e azoto amoniacal de 314 mg l^{-1} sem afetar o crescimento da planta.

Apresenta um crescimento rápido e em ambientes tropicais, quentes e húmidos, pode produzir teores em biomassa matéria seca de $100 \text{ a } 132 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. A esta taxa de produção corresponde uma assimilação de azoto até $1920 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Para cargas de azoto aplicadas até $6 \text{ t N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ não foram notados efeitos nefastos no crescimento da planta, embora tenha sido possível aplicar cargas até $10 \text{ t N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ (Almeida, 2012).



Figura 3 - *Vetiveria zizanioides*

4. Materiais e Métodos

4.1. Instalações e Procedimentos Experimentais

4.1.1. Recolha do Lixiviado de Aterro Sanitário

O lixiviado utilizado neste estudo foi proveniente do aterro sanitário de resíduos não perigosos da AMCAL, localizado em Vila Ruiva, concelho de Cuba, distrito de Beja. As amostras foram recolhidas (datas de recolha) na entrada da lagoa de equalização e transportadas para o laboratório com recurso a recipientes de PVC (cloreto de polivinila) de 5 a 100 litros de capacidade. As amostras foram guardadas no laboratório até à sua análise e tratamento.

4.1.2. Ensaios de Precipitação Química Básica

Os lixiviados foram tratados através de aplicação de processos de precipitação química básica (PQB). Estes processos consistem na adição de Ca(OH)_2 para a obtenção de uma amostra tamponada, com agitação rápida de 300 rpm. Após a interrupção das agitações as amostras sedimentaram durante 2 horas e procedeu-se á separação da amostra sobrenadante e das lamas resultantes do processo.

4.1.3. Ensaios de Sedimentação

Os ensaios de sedimentação foram realizados em provetas normalizadas, com 34 cm de altura e 1 litro de capacidade, lendo-se o volume de sólidos ao longo do tempo.

4.1.4. Ensaios de Carbonatação

O sobrenadante da PQB foi sujeito a ensaios de carbonatação, utilizando um volume de amostra compreendido entre 3 e 4 L sem agitação de forma a permitir a formação e sedimentação dos precipitados. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente em contacto com a atmosfera, sendo a área superficial de contacto de 169 cm². As amostras foram extraídas ao longo do tempo para determinação de: pH, condutividade elétrica, potencial redox, absorvâncias características, CQO, CBO₅, fósforo, dureza total, dureza cálcica, alcalinidade, fluoretos, cloretos, sulfatos, nitritos, nitratos, azoto amoniacal, azoto kjeldhal, zinco, ferro, manganês, crómio, cobre e chumbo. No final dos ensaios determinou-se a massa seca de precipitado formado e procedeu-se à sua

caracterização: pH, condutividade elétrica, matéria orgânica, zinco, ferro, manganês, crómio, cobre, chumbo, ureia, azoto kjeldhal e azoto amoniacal.

4.1.5. Ensaios de Coagulação-Floculação

Os ensaios de coagulação-floculação foram realizados com FeCl_3 (Cloreto de Ferro) em copos de precipitação de 1 L de capacidade num equipamento *jar-test Qlabo ISCO*, determinando-se a concentração ótima de operação para cada processo de tratamento. O equipamento dispõe de seis agitadores com velocidade e tempo de agitação reguláveis. A coagulação-floculação ocorreu em duas fases: agitação rápida de 190 rpm durante 1 minuto e em seguida uma agitação lenta de 25 rpm durante 20 minutos.

4.1.6. Ensaios de Fitoremediação

Os ensaios de fitoremediação foram elaborados em dois leitos de plantas *Vetiveria zizanioides* com $0,24\text{m}^2$ e $0,7\text{m}$ de altura. As amostras sofreram uma diluição de 1:4 e um abaixamento de pH para ≈ 7 com recurso a H_2SO_4 sendo colocadas de seguida num recipiente de 100 L que alimenta os dois leitos em série a um caudal de $\pm 15\text{ ml/min}$ no primeiro leito e de $\pm 12\text{ ml/min}$ no segundo, uniformemente distribuindo a amostra por toda a superfície do leito (a carga hidráulica aplicada foi de $\pm 90\text{ l m}^{-2}\text{ d}^{-1}$). A manutenção dos leitos (verificar o estado geral das plantas e do circuito hidráulico, ajustar caudais, distribuição de caudal, verificar se as bombas estavam a funcionar corretamente e completamente submersas) foi realizada 3 a 4 vezes por dia e o reservatório foi atestado de 2 em 2 dias. As amostras eram recolhidas no início da manhã de todos os dias (exceto fins-de-semana) à entrada e saída da série de 2 leitos, sendo posteriormente caracterizadas ao longo do dia. Ambos os ensaios foram efetuados com temperaturas médias do ar a rondar os 35°C .

4.2. Métodos e Técnicas Experimentais

4.2.1. Caracterização Físico-química de Lixiviado Bruto e Tratado

Absorvâncias Características

Determinados compostos apresentam elevada capacidade para absorver radiação em determinada região, assim procedeu-se à determinação da absorvância a determinados comprimentos de onda, tais como, Abs 254 nm (para a região ultravioleta em células de

quartzo de 1 cm de caminho ótico) e 410 nm (em células de vidro de 1 cm de caminho ótico). As leituras foram efetuadas em espectrofotômetro *Ultrospec 2100pro*. O comprimento de onda de 254 nm é característico para compostos orgânicos de elevado peso molecular com alto grau de aromaticidade, elevado número de duplas e triplas ligações, e grupos fenólicos. Estabelecem reações de substituição e oxidação com o cloro para formação de subprodutos de desinfecção (substâncias húmicas, fúlvicas e compostos aromáticos). O comprimento de onda de 410 nm é característico para compostos responsáveis pela cor (APHA, 1998; Rivas *et al.*, 2004; Rivas *et al.*, 2005).

pH, Potencial Redox e Condutividade Elétrica

O pH e o potencial redox determinaram-se potenciometricamente em medidor de pH *WTW inoLab* com os elétrodos *SenTix 41* e *SenTix ORP*. A condutividade elétrica determinou-se num condutivímetro *JENWAY 4510*.

Carência Química de Oxigênio

A CQO determinou-se através do método espectrofotométrico em células de quartzo a 600 nm, baseado na oxidação com dicromato de potássio (redução do ião dicromato para ião crômio de cor verde) em meio acidificado por ácido sulfúrico à temperatura de 150 ± 2 °C durante 2 horas em digestor *WPA Hydrocheck HC 6016* e em presença de sulfato de prata como catalisador (Sawyer *et al.*, 1994; APHA, 1998). Para evitar as interferências do ião cloreto presente, a digestão ocorre na presença de sulfato de mercúrio (II) com precipitação de cloreto de mercúrio o qual se elimina por sedimentação, filtração ou centrifugação. A reta de calibração foi determinada utilizando hidrogenoftalato de potássio seco a 105 °C durante 2 horas como solução padrão.

Carência Bioquímica de Oxigênio

A CBO₅ determinou-se utilizando o método respirométrico (Sistema manométrico) (Metcalf e Eddy, 2003), num sistema *WTW OxiTop®* com condições controladas de temperatura (20 ± 1 °C), pH (6,5 – 7,5), ausência de luz e agitação magnética em placa *WTW OxiTop®/S 12*, com um período de incubação de 5 dias. O sistema *WTW OxiTop®* dispõe de um sistema de registo e armazenamento das leituras de CBO por conversão da medida de pressão por sensores eletrónicos. O consumo de oxigênio pelos microrganismos durante a oxidação da matéria orgânica conduz à libertação de dióxido de carbono, adsorvido pelo NaOH adicionado na tampa de borracha.

Fósforo Total

O conteúdo de fósforo total determinou-se por medição da intensidade de coloração amarela a 470 nm num espectrofotómetro *Ultrospec 2100pro* desenvolvida pelas amostras através do método espectrofotométrico. Este método baseia-se na reação dos ortofosfatos com a solução de Vanadato-molibdato (Sawyer *et al.*, 1994; APHA, 1998; Metcalf e Eddy, 2003), com formação de ácido vanadomolibdofosfórico. Para converter os polifosfatos e fosfatos orgânicos a ortofosfatos as amostras foram sujeitas a digestão seca com ácido clorídrico 6 M, depois de calcinação a 600 °C em mufla *P Selecta-Horn 186331*.

Metais

Após digestão da amostra de resíduo orgânico por via húmida utilizando água-régia, para destruição da matéria orgânica e solubilização dos metais, fez-se a determinação dos metais pesados por espectrofotometria de absorção atómica com atomização por chama, utilizando a lâmpada de cátodo oco adequada.

Azoto Kjeldahl

O azoto (orgânico e amoniacal, não incluindo nitritos e nitratos) foi determinado através do método Kjeldhal (Sawyer *et al.*, 1994; APHA, 1998; Metcalf e Eddy, 2003), que se baseia na mineralização dos compostos orgânicos contidos nas amostras em meio ácido (ácido sulfúrico concentrado), a quente e na presença de um catalisador metálico (sulfato de cobre, óxido de titânio, ácido esteárico e sulfato de potássio). A digestão em P-SELECTA BLOC *DIGEST 6* conduziu à conversão de todo o azoto em azoto amoniacal, o qual foi posteriormente destilado em meio alcalino e corrente de vapor em *BÜCHI Distillation Unit B-316*. O azoto foi recolhido numa solução de ácido bórico (2%) com indicador de *Tashiro*, sendo depois doseado por titulação com uma solução de ácido clorídrico de título conhecido.

Azoto Amoniacal

O azoto amoniacal determinou-se por destilação em corrente de vapor em *BÜCHI Distillation Unit B-316*, depois de alcalinização do meio (Sawyer *et al.*, 1994; APHA, 1998; Metcalf e Eddy, 2003) até pH de aproximadamente 9,5 com recurso a uma solução tampão de tetraborato de sódio 0,0125 M e hidróxido de sódio 6 N. O azoto é recolhido numa solução de ácido bórico (2%) na presença de indicador de *Tashiro*, para posterior titulação com uma solução de ácido clorídrico de título conhecido.

Nitratos

Os nitratos foram determinados pelo método do salicilato que se baseia na formação, em meio ácido e com aquecimento, dos iões NO_2^+ , que reagem com salicilato, em meio básico, formando principalmente um composto nitrobenzóico de cor amarela (Rodier, 1989). A intensidade desta coloração a 420 nm foi medida num espectrofotómetro *Ultrospec 2100pro*.

Nitritos

O ião nitrito determinou-se por medição da intensidade de coloração púrpura avermelhada a 543 nm num espectrofotómetro *Ultrospec 2100pro* desenvolvida pelas amostras através do método espectrofotométrico. Está técnica permite formar um composto de coloração púrpura avermelhada a um pH entre 2,0 e 2,5, devido ao acoplamento que faz entre o reagente N-(1-naftil)-etilenodiamina dihidroclorética e o reagente de sulfanilamida (Rodier, 1989). O sistema corado obedece à Lei de Lambert-Beer, usando um percurso ótico de 1 cm e um comprimento de onda de 543 nm, até concentrações de $180 \mu\text{g NO}_2^- \text{ l}^{-1}$.

Oxigénio Dissolvido

O oxigénio dissolvido foi determinado pelo método de Winkler. Após a colheita da amostra, adicionou-se um conservante constituído por soluções contendo os iões Mn^{2+} , I^- e HO^- . O ião Mn^{2+} é oxidado a Mn^{3+} . O aparecimento de um precipitado indica o final da reação. O precipitado dissolve-se em meio ácido e o ião Mn^{3+} reduz-se, originando iodo que é em seguida titulado com solução-padrão de tiosulfato de sódio, na presença da solução indicadora de amido (Standard Methods, 1995).

Dureza Total, Cálcica e Magnesiana

O cálcio e o magnésio foram determinados por volumetria de complexação com ácido etilenodiaminotetracético – EDTA (APHA, 1998). A determinação total dos dois iões foi realizada com recurso à determinação da dureza total, na presença de indicador Negro de Eriocromo T e solução tampão de dureza (EDTA + sulfato de magnésio + NH_4Cl + amónia concentrada + água destilada). A avaliação da dureza cálcica foi efetuada na presença de indicador *Calcon* em condições básicas (adição de 5 ml de NaOH com obtenção de pH de aproximadamente 12), após precipitação de hidróxido de magnésio e

adição de trietanolamina para minimizar as interferências de ferro, cobre e manganês. A dureza magnésiana foi determinada pela diferença entre a dureza total e cálcica.

Alcalinidade

A determinação da alcalinidade foi efetuada por volumetria, utilizando uma solução padronizada de ácido clorídrico (APHA, 1998), em duas fases. A primeira fase ocorreu na presença de indicador de fenolftaleína (alcalinidade à fenolftaleína) com alteração de coloração rosa para incolor. Seguindo-se, a adição de indicador de alaranjado de metilo e titulação novamente com ácido clorídrico (alteração de coloração amarela para alaranjado), permitindo a determinação da alcalinidade total.

4.2.2. Caracterização Físico-química de Lamas

Matéria Seca

A matéria seca determinou-se pelo método gravimétrico, que se baseia na determinação da diferença de massa das amostras, antes e depois de evaporação em estufa *memmert* a 105 °C até massa constante em cadinho de porcelana (Sawyer *et al.*, 1994; Varennes, 2003).

Matéria Orgânica

A matéria orgânica determinou-se através do método de calcinação a 550 °C em mufla *P Selecta-Horn 186331* durante 6 horas, baseando-se na perda de massa das amostras depois de evaporação em estufa (Sawyer *et al.*, 1994) a 105 °C.

pH e Condutividade Elétrica

O pH e a condutividade elétrica das lamas determinaram-se potenciometricamente usando uma relação de lama:água = 1:2,5 em massa (depois de um tempo de contacto de 1 hora no agitador horizontal *P SELECTA UNITRONIC 320 OR*) em medidor de pH *WTW inoLab* com o eletrodo *SenTix 41* e condutivímetro *JENWAY 4510*.

Metais

Após a obtenção do lixiviado da amostra, faz-se a determinação dos metais por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama, onde a solução do elemento em estudo é aspirada para uma chama na forma de aerossol gerado por intermédio de um nebulizador. Observa-se a formação de uma população de átomos livres no estado fundamental que irão absorver energia proveniente da lâmpada (absorção de ressonância), sendo comparada a intensidade dessa radiação antes e depois de ter atravessado a chama.

Ureia

A ureia foi determinada pelo método da urease, presente na EN-15604 (2009). A ureia presente na amostra é convertida em azoto amoniacal através da urease. A amônia é neutralizada por uma quantidade conhecida e em excesso de ácido clorídrico. O excesso de ácido clorídrico é determinado e a quantidade de ureia é calculada pelo do conhecimento do número de equivalentes de ácido clorídrico neutralizado pela amônia, através de titulação com NaOH até pH 5,4 (figura 4).



Figura 4 - Duas montagens laboratoriais para determinação de ureia

Azoto Kjeldahl

O azoto kjeldahl foi determinado através do método Kjeldhal, tendo sido já referido em 4.2.1..

Azoto Amoniacal

O azoto amoniacal determinou-se por destilação em corrente de vapor, tendo sido já referido em 4.2.1..

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização físico-química do lixiviado da AMCAL

Na tabela 5 encontra-se a caracterização do lixiviado do aterro sanitário da AMCAL, em valores médios (n=3) e respectivos desvios padrões, utilizado neste trabalho.

Tabela 5 - Caracterização do lixiviado bruto

Parâmetros	Unidades	Lixiviado Bruto	
		Média (n=3)	Desvio P.
pH	-	8,13	0,03
Condutividade E.	mS/cm	19,7	0,3
Potencial Redox	mV	19	4
Abs ₂₅₄	-	>3	-
Abs ₄₁₀	-	1,111	0,002
CQO	mg O ₂ /l	1328	69
CBO ₅	mg O ₂ /l	958	443
Fósforo	mg P/l	15	5
Dureza Total	mg CaCO ₃ /l	932	198
Dureza Cálcica	mg CaCO ₃ /l	693	14
Dureza Magnésiana	mg CaCO ₃ /l	238	211
Alcalinidade A.M.	mg CaCO ₃ /l	8378	879
Alcalinidade Fenolf.	mg CaCO ₃ /l	<0,1	-
Fluoretos	mg F ⁻ /l	<0,1	-
Cloretos	mg Cl ⁻ /l	2617	2
Sulfatos	mg SO ₄ ²⁻ /l	138	33
Nitritos	mg NO ₂ ⁻ /l	3,25	3,25
Nitratos	mg NO ₃ ⁻ /l	6,35	4,75
Azoto Amoniacal	mg N-NH ₄ ⁺ /l	1060	8
Azoto Kjeldhal	mg N-Kj/l	1201	9
Azoto Orgânico	mg N/l	142	7,5
Zinco	mg Zn/l	0,33	-
Ferro	mg Fe/l	16,46	-
Manganês	mg Mn/l	0,75	-
Crômio	mg Cr/l	0,45	-
Cobre	mg Cu/l	0,14	-
Chumbo	mg Pb/l	0,05	-

A tabela 6 apresenta a gama de valores médios que o lixiviado apresentava nos anos de 2003 a 2008 (Monteiro, 2009) e nos anos de 2012 e 2013 (segundo dados analíticos fornecidos pela AMCAL).

Tabela 6 - Caracterização do lixiviado, utilizado nesta tese, em anos anteriores

Parâmetros	2003 a 2008	2012	2013
	Gama de valores médios	Gama de valores mensais	
pH	7, 3 – 7,9	8,3-9,4	8,2-8,8
Condutividade (mS cm ⁻¹ 20°C)	8,9-15, 2	10,9-25,2	8,9-22,0
CQO (mg l ⁻¹)	1155 – 2708	1943-4554	1100-5100
CBO ₅ (mg l ⁻¹)	277 – 470	320-2164	670-2200
Azoto amoniacal(mg l ⁻¹)	233 – 639	41-2558	6,7-1200
Cloretos (mg l ⁻¹)	1232 – 4918	662-4424	1500-3800
Fósforo total (mg l ⁻¹)	0,3-9,3 - 70	0,9-2629	3,8-17
Cálcio (mg l ⁻¹)	104-2406	77-145	84-94
Magnésio (mg l ⁻¹)	44 – 496	120-137	120-150
Potássio (mg l ⁻¹)	24 1755	1880-4140	260-3700
Sódio (mg l ⁻¹)	48 – 1882	980-1800	1300-1400
Sulfatos (mg l ⁻¹)	18 – 660	479-3004	170-1400
Ferro (mg l ⁻¹)	4 - 9,9	2,7-29,0	4,8-41

Ao confrontarmos os dados da tabela 5 com os dados históricos de caracterização dos lixiviados da AMCAL (tabela 6), verificamos que o pH aumenta ao longo dos anos o que é típico de um lixiviados estabilizado. Os valores típicos de condutividade presentes em lixiviados de aterros com idade até um ano, variam entre 600 a 9 000 µS/cm, os quais tendem a decrescer à medida que se verifica uma estabilização da matéria orgânica (Monteiro, 2009). Como podemos ver o lixiviado da AMCAL apresenta desde 2003 valores muito elevados de condutividade, indiciando tratar-se de lixiviados estabilizados. Os valores de CQO também se apresentam muito baixos e dentro da gama de valores para os lixiviados estabilizados. No entanto os valores de CBO₅ encontrados muito diferem da gama de valores médios obtidos de 2003 a 2009, mas assemelham-se às gamas de valores fornecidos pela AMCAL para os anos de 2012 e 2013. Tal fato poderá estar relacionado com novas células em funcionamento do aterro que lhe confirmam um certo grau de biodegradabilidade. Se avaliarmos o índice de biodegradabilidade do lixiviado estudado (CBO₅/CQO) obtemos um valor muito próximo de 1, o que indica que este lixiviado é biodegradável. Tal fato muito difere de todos os dados encontrados na bibliografia. Por outro lado, muito difere dos outros parâmetros analisados que indiciam estramos na presença de um lixiviado estabilizado. Também os elevados valores de azoto amoniacal mais uma vez indiciam a presença de um lixiviados estabilizado (tabela 2).

A pesquisa dos cloretos em lixiviados de RSU é um indicador importante, uma vez que o aumento da concentração deste parâmetro pode constituir um fator limitante ao desenvolvimento dos processos de tratamento por via biológica, devido ao seu efeito osmótico sobre os microrganismos (Monteiro , 2009). No caso das concentrações de cloretos encontrados são muito elevadas e dentro dos valores típicos.

5.2. Sequências de tratamento utilizadas neste trabalho

Pela necessidade de encontrar um tratamento eficaz e barato procedeu-se à elaboração de várias linhas de tratamento que se encontram resumidas na figura 5.

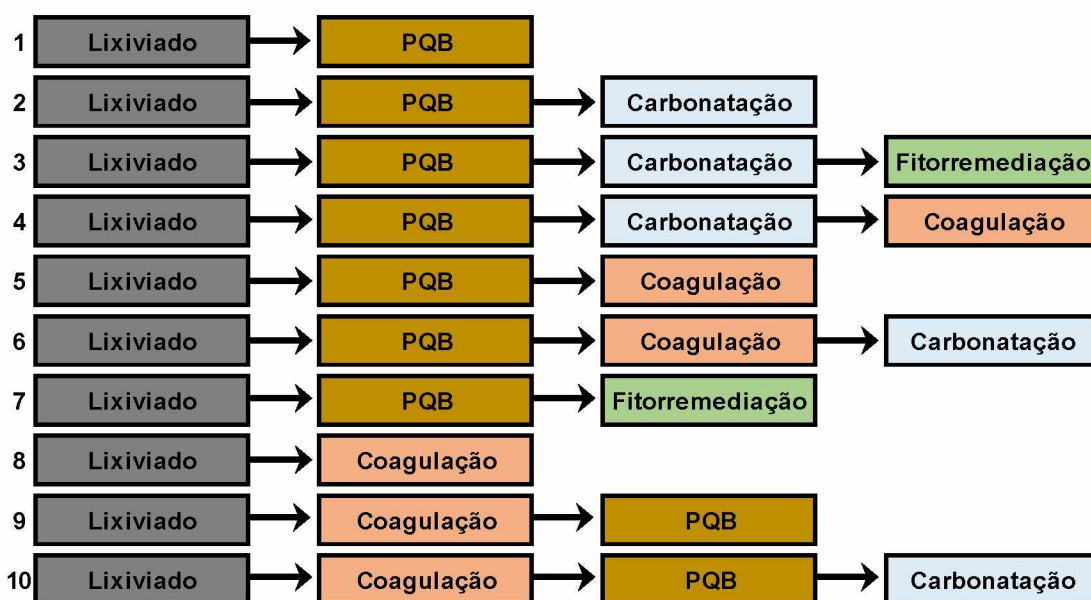


Figura 5 - Linhas de tratamento utilizadas nesta tese

Foi aplicada cal ao lixiviado, até tamponar, obtendo uma PQB (1). Devido aos altos valores de pH aplicou-se uma etapa de carbonatação com CO_2 atmosférico (2) para que se obtivesse o abaixamento de pH sem recurso a reagentes e ao mesmo tempo se recuperasse a cal aplicada no tratamento sob a forma de carbonato de cálcio. Simultaneamente procedia-se ao sequestro de CO_2 atmosférico, transformando-o em carbonato de cálcio.. Por forma a afinar os dois últimos tratamentos recorreu-se a fitorremediação com *Vetiveria Zizanioides* (3) e a uma coagulação/floculação com Cloreto de Ferro (4). Foi ainda estudada a aplicação de uma PQB precedida de coagulação/floculação (5) e afinada com carbonatação (6). Tentou-se também perceber qual seria a reação de *Vetiveria Zizanioides* imediatamente após PQB (7). Por fim foram estudadas linhas de tratamento com coagulação/floculação (8) como pré-tratamento de PQB (9) afinada por carbonatação (10).

5.3. Aplicação de processos de precipitação química básica

Numa fase inicial desta investigação percebeu-se que a solução de cal, utilizada para PQB, obtida pela diluição de cal viva em pó (CaO) permitia obter melhores resultados que a solução diluída com cal hidratada em pó (Ca(OH)_2), ambas em concentração de 200 g l^{-1} . Desta forma a solução de cal utilizada em todos os ensaios foi obtida através da aplicação de cal viva a água da torneira, numa concentração de 200 g l^{-1} . Foi também utilizada uma agitação rápida de 300 RPM em todos os ensaios de PQB. Esta velocidade de agitação é a mais baixa velocidade de agitação possível para homogeneizar a solução de cal em toda a amostra a tratar (figura 6), uma agitação superior destrói os flóculos formados reduzindo a eficiência do tratamento.

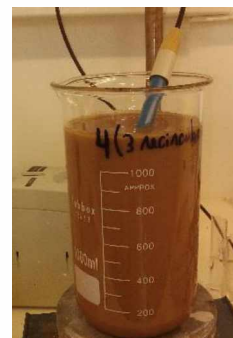


Figura 6 - Tratamento do lixiviado por PQB

De forma a perceber que quantidade de cal a aplicar ao lixiviado permitia obter melhores percentagens de remoção de matéria orgânica, foram efetuados dois estudos (figura 7): o primeiro com seis ensaios, com agitação durante 50 minutos e com aplicação de 50, 100, 120, 140, 160 e 200 ml de solução de cal (200 g l^{-1}) a 1 litro de lixiviado; no segundo fizeram-se ensaios com sete diferentes tempos de agitação (2, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos) aplicando ao lixiviado 160 ml de solução de cal (200 g l^{-1}).



Figura 7 - Seis ensaios com diferentes quantidades de cal aplicada (esquerda) e sete ensaios com diferentes tempos de agitação (direita).

5.3.1. Estudo da influência da quantidade de reagente aplicado

De forma a perceber a influência de quantidade na etapa de precipitação, realizaram-se 6 ensaios onde se monitorizou o pH, condutividade elétrica, Azoto Amoniacal, CQO, absorvâncias 410 e 254 dos sobrenadantes obtidos. Os resultados encontra-se resumidos nos gráficos da figura 8.

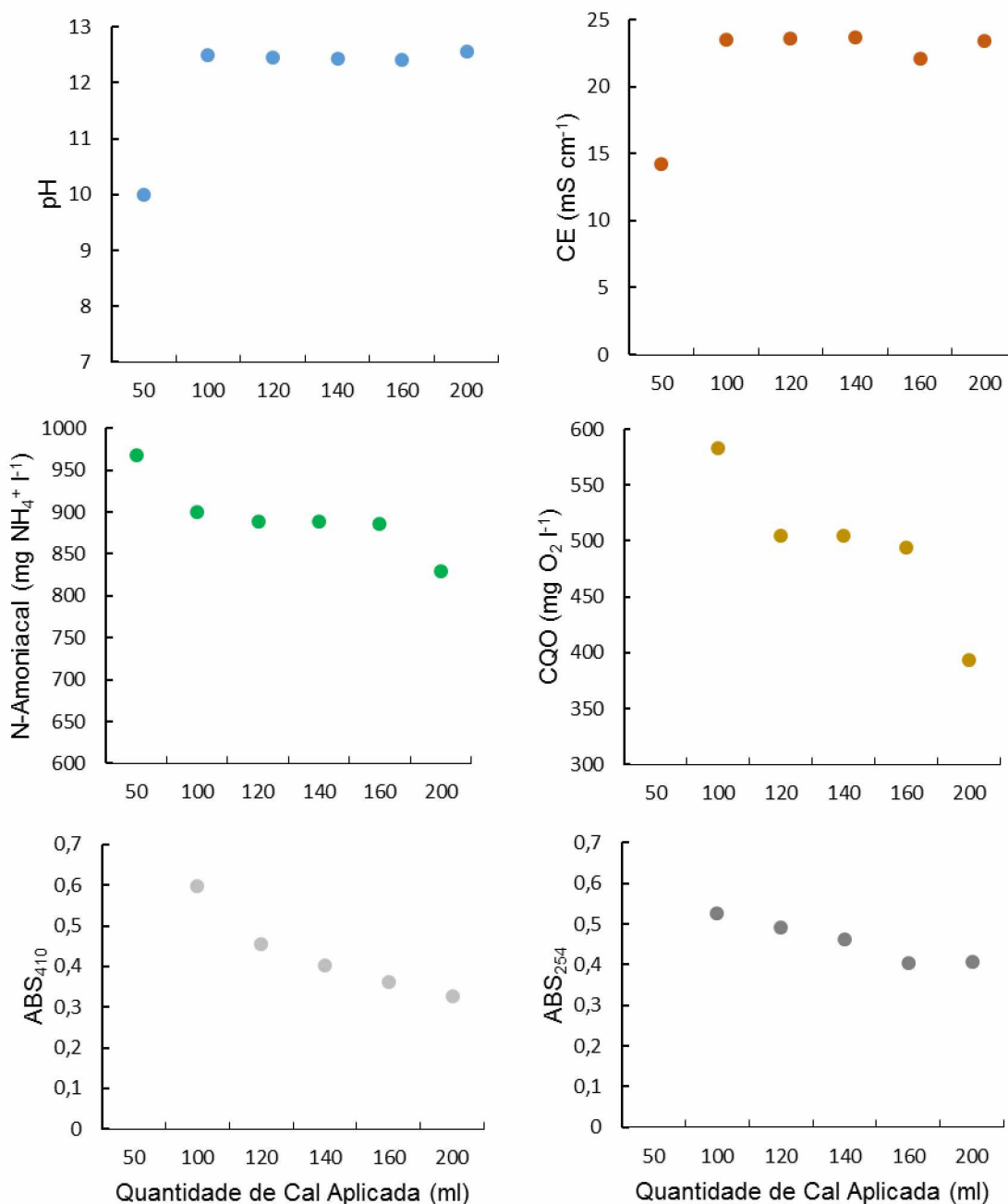


Figura 8 - Estudo da influência da quantidade de cal aplicada durante a etapa de precipitação química durante 50 minutos de agitação.

Pode-se observar que o ensaio de 50 ml de solução de cal apresenta um valor de pH de 10,0. Os restantes ensaios representam uma amostra já tamponada a valores de pH entre 12,42 e 12,55.

O gráfico representativo dos valores de condutividade elétrica, muito idêntico ao gráfico de pH, mostra que o ensaio de 50 ml de solução de cal apresenta valores de 14 mS cm⁻¹ enquanto os restantes ensaios encontram-se na gama 22-24 mS cm⁻¹.

Podemos encontrar uma tendência no gráfico de azoto amoniacal, mostrando que quanta mais cal for adicionada maior será a remoção de NH₄⁺, no entanto são valores quase insignificantes. No ensaio de 50 ml de solução de cal é-nos apresentado um valor de 968 mg NH₄⁺ l⁻¹ enquanto no ensaio de 200 ml um valor de 830 mg NH₄⁺ l⁻¹, que representa uma descida de cerca de 14% entre o primeiro e o último ensaio.

O gráfico da CQO mostra-nos também que quanta mais cal adicionada maior será a remoção. O ensaio de 50 ml de solução de cal apresenta valores superiores a 1000 mg O₂ l⁻¹, o ensaio de 100 ml 583 mg O₂ l⁻¹, os ensaios de 120 ml a 160 ml valores na ordem de 500 mg O₂ l⁻¹ e o ensaio de 200 ml apresentou um valor de 394 mg O₂ l⁻¹.

Em relação à absorvância 410, representativa da intensidade da cor, o gráfico mostra que quanta mais cal for aplicada maior será a clarificação do lixiviado. O primeiro ensaio apresenta valores >3, enquanto o ensaio de 200 ml de solução de cal apresenta um valor de absorvância 410 de 0,328.

A absorvância 254, representativa dos compostos fenólicos e ligações duplas, mostra que o primeiro ensaio de 50 ml de solução de cal aplicada apresentou valores >1, por outro lado o melhor ensaio foi o de 160 ml.

Em análise geral à influência da quantidade de cal aplicada ao lixiviado permitindo uma PQB, podemos afirmar que quanto mais cal for aplicada melhores são os resultados para azoto amoniacal, CQO e absorvância 410. Por outro lado a absorvância 254 mostra que 160 ml de solução de cal é a quantidade que apresenta melhores resultados neste parâmetro.

Influência do reagente aplicado na etapa de sedimentação

A figura 9 apresenta a influência da quantidade de cal aplicada ao lixiviado na sedimentação das lamas obtidas por PQB e na quantidade de lamas obtidas.

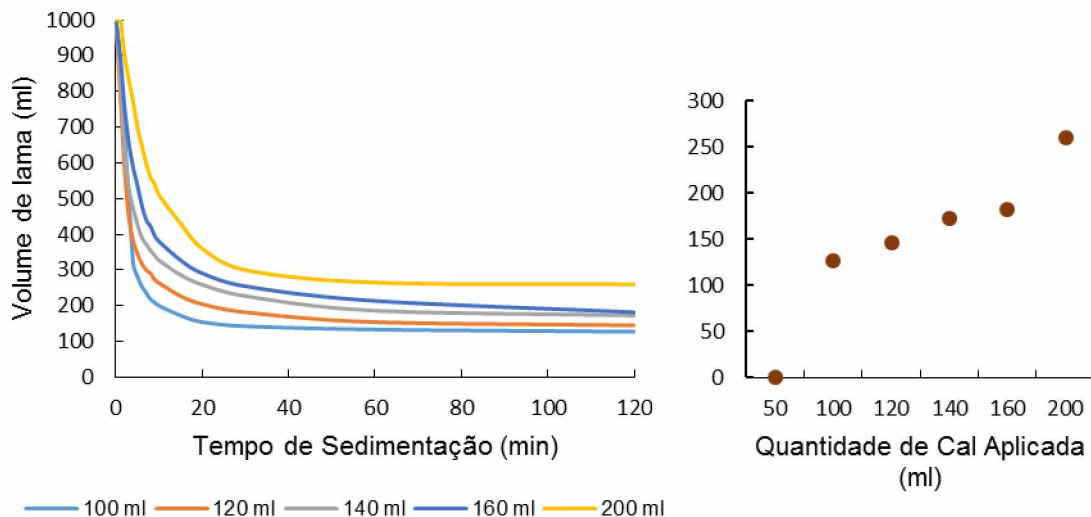


Figura 9 - Influência da quantidade de cal aplicada na sedimentabilidade das lamas obtidas por PQ (gráfico da Esquerda) e da quantidade de lama final formada após 120 minutos de sedimentação (gráfico da direita).

Como podemos observar dos gráficos da figura 9 a quantidade de reagente influencia o volume de lama obtido e na sedimentabilidade da mesma. Obtemos a compactação das lamas (figura 10) mais rapidamente quanto menor for a quantidade de cal adicionada. Também a quantidade de lama formada parece variar quase linearmente com a quantidade de cal aplicada. Ao aplicar a dose de cal selecionada no ponto anterior (160 mL) a % de lama relativamente ao volume de água tratada é de cerca de 20%.

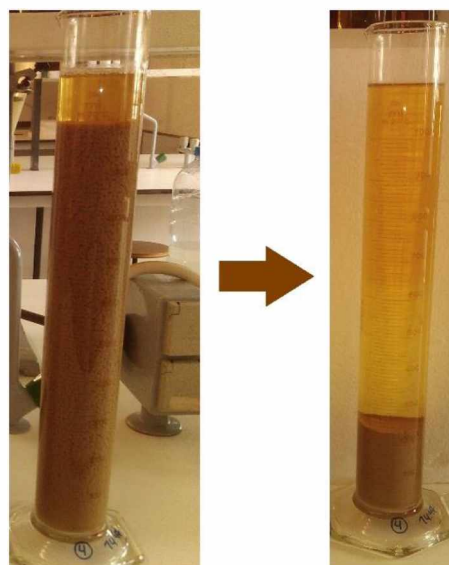


Figura 10 - Compactação de lamas após tratamento por PQB ao lixiviado

5.3.2. Estudo da influência do tempo de agitação

Escolhida a melhor concentração de solução de cal a adicionar ao lixiviado, 160 mL/L, estudou-se a influência do tempo de agitação, aplicando sete diferentes tempos de agitação e monitorizando os seguintes parâmetros: pH, condutividade elétrica, Azoto Amoniacal, CQO, absorvâncias 410 e 254. Os resultados obtidos encontra-se resumidos nos gráficos da figura 11.

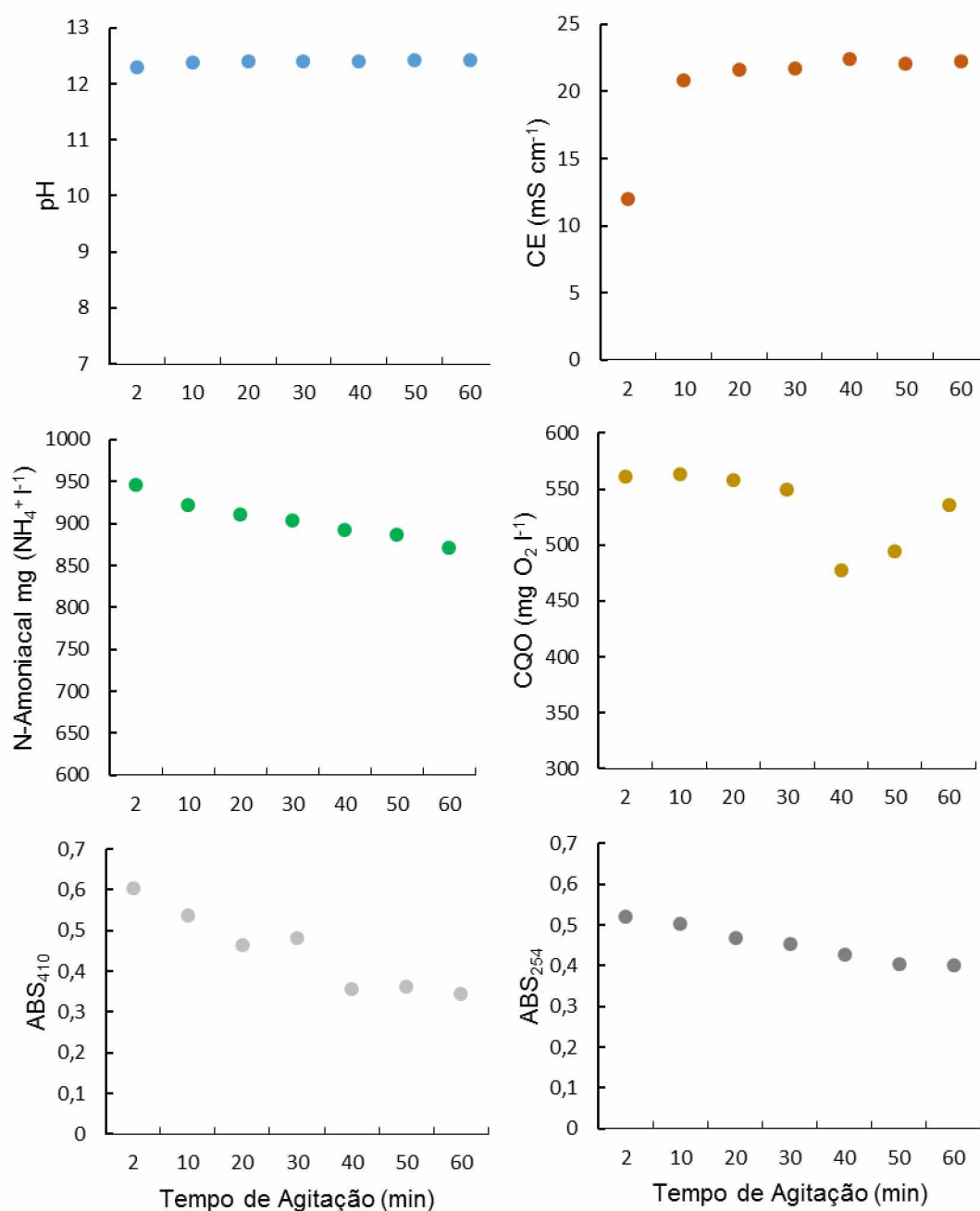


Figura 11 - Estudo da influência do tempo de agitação durante a etapa de precipitação química para um volume de reagente de 160 mL⁻¹ de solução de cal adicionada.

Da figura 11, pode-se observar que diferentes tempos de agitação não têm uma influência significativa no pH da amostra, com valores entre 12,30 e 12,42 .

Por outro lado o ensaio de 2 minutos de agitação apresenta uma condutividade significativamente mais baixa ($12,0 \text{ mS cm}^{-1}$) do que nos restantes ensaios ($20,8 - 22,2 \text{ mS cm}^{-1}$).

O azoto amoniacal não apresenta diferenças significativas, no entanto é perceptível uma descida de concentração quanto maior for o tempo de agitação, com valores de $946 \text{ mg NH}_4^+/\text{l}$ para o ensaio de 2 min e $871 \text{ mg NH}_4^+/\text{l}$ para o ensaio de 60 min de agitação.

Em relação ao CQO dos sete ensaios, pode-se observar que o tempo de agitação de 40 minutos foi o ensaio com menor CQO ($477 \text{ mg O}_2/\text{l}$), os restantes apresentam valores entre 494 e $563 \text{ mg O}_2/\text{l}$.

Pode-se observar que os ensaios de 40 e 60 min são os que apresentam melhores resultados para nos valores de absorvância 410, apresentados com valores de 0,356 e 0,346 respetivamente.

Quando à absorvância 254 pode-se observar que quanto maior o tempo de agitação melhor será o resultado, com valores de 0,522 para o ensaio de 2 min e 0,401 para o ensaio de 60 min.

Elaborando uma análise geral aos tempos de agitação estudados para a PQB, pode-se afirmar que quanto maior for o tempo de agitação melhor serão os resultados para o azoto amoniacal e para as absorvâncias 410 e 254. No entanto, o ensaio de 40 minutos de agitação mostrou-se o mais eficiente nos resultados de CQO, com uma diferença significativa em relação aos restantes ensaios.

Estudo da influência do tempo de agitação na sedimentabilidade

A figura 12 apresenta a sedimentação das lamas obtidas com diferentes tempo de agitação durante a etapa de PQB .

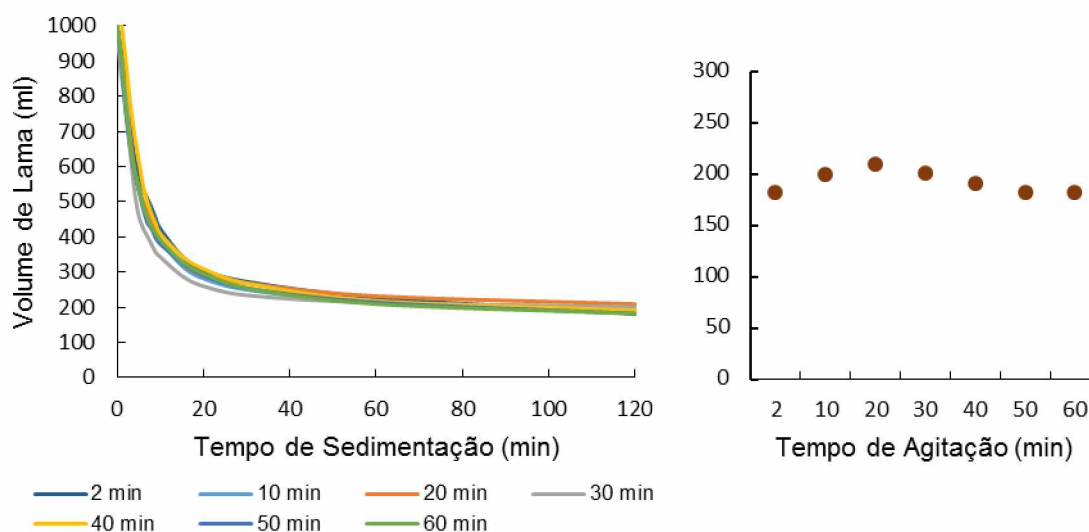


Figura 12 – Influência do tempo de agitação durante a etapa de precipitação química para um volume de reagente de 160 mL^{-1} de solução de cal adicionada (gráfico da Esquerda) e da quantidade de lama final formada após 120 minutos de sedimentação (gráfico da direita).

Como se pode inferir do gráfico da Figura 12 (gráfico da esquerda), o tempo de agitação não parece influenciar na sedimentabilidade das lamas, pois as várias curvas apresentam-se quase coincidentes. Também a quantidade de lama formada não apresenta uma variação acentuada em função do tempo de agitação. Podemos observar que o ensaio de 20 min de agitação foi o que apresentou maior quantidade de lama (209 ml), por outro lado os ensaios de 2, 50 e 60 min de agitação apresentam-se com menor quantidade de lama (ambos com 182 ml). Os restantes ensaios de 10, 30 e 40 min de agitação apresentaram 200, 201 e 191 ml de lama respetivamente.

5.3.3. Caracterização do lixiviado tratado por precipitação química básica

A quantidade de lamas, após sedimentação, no ensaio de 200 ml de solução de cal é muito grande (260 ml de lama por litro de amostra tratada) em comparação com os restantes ensaios. Como o ensaio de 160 ml de solução de cal apresentou de igual forma bons resultados, consideramos que 160 ml de solução de cal é a quantidade ideal para aplicar na etapa de PQB. Como o CQO é um parâmetro de extrema importância nos valores limite de emissão que constam no decreto de lei 236/98 de 1 de Agosto e por ser o ensaio que melhores resultados apresentou de forma geral, consideramos que o tempo de agitação a considerar para o estudo da PQB será de 40 minutos. Desta forma a tabela 7 apresenta a caracterização realizada ao lixiviado após sofrer tratamento por PQB com aplicação de 160 ml de solução de cal (200 g L^{-1}), agitação de 40 minutos a 300 rpm e após sedimentação de 120 minutos.

Tabela 7 - Caracterização do lixiviado após tratamento por PQB

Parâmetros	Unidades	PQB		
		Média (n=3)	Desvio P.	Remoção (%)
pH	-	12,51	0,02	-
Condutividade E.	mS/cm	23,1	0,2	-
Potencial Redox	mV	-188	19	-
Abs ₂₅₄	-	0,413	0,006	-
Abs ₄₁₀	-	0,372	0,010	66
CQO	mg O ₂ /l	458	15	66
CBO ₅	mg O ₂ /l	<2,0	-	100
Fósforo	mg P/l	<0,1	-	100
Dureza Total	mg CaCO ₃ /l	527	51	43
Dureza Cálcica	mg CaCO ₃ /l	494	50	29
Dureza Magnesiana	mg CaCO ₃ /l	33	11	86
Alcalinidade A.M.	mg CaCO ₃ /l	7533	66	-
Alcalinidade Fenolf.	mg CaCO ₃ /l	6635	332	-
Fluoretos	mg F/l	<0,1	-	-
Cloretos	mg Cl/l	2437	64	7
Sulfatos	mg SO ₄ ²⁻ /l	45	6	67
Nitritos	mg NO ₂ ⁻ /l	0,12	0,01	96
Nitratos	mg NO ₃ ⁻ /l	0,75	0,07	88
Azoto Amoniacal	mg N-NH ₄ ⁺ /l	889	10	16
Azoto Kjeldhal	mg N-Kj/l	938	6	22
Azoto Orgânico	mg N/l	48	5,1	66
Zinco	mg Zn/l	0,02	-	95
Ferro	mg Fe/l	0,25	-	98
Manganês	mg Mn/l	0,02	-	97
Crómio	mg Cr/l	0,05	-	90
Cobre	mg Cu/l	0,04	-	75
Chumbo	mg Pb/l	0,01	-	74

A caracterização do lixiviado após tratamento por PQB apresenta eficiências de 100% para CBO_5 e Fósforo; eficiências entre 74 e 98% para dureza magnésiana, nitritos, nitratos, e metais; eficiências entre 66 e 73% para absorvância 410, CQO, sulfatos e azoto orgânico. A dureza total e cálcica sofreram remoções de 43 e 29%, enquanto cloretos, azoto amoniacal e kjeldhal 7, 16 e 22%, respetivamente.

A condutividade elétrica é de $23,1 \text{ mS cm}^{-1}$, o potencial redox de -188 mV e a absorvância 254 com um valor médio de 0,413. Quanto às alcalinidades ao alaranjado de metilo e à fenolftaleína apresentaram valores de 7533 e 6635 $\text{mg CaCO}_3 \text{ l}^{-1}$, respetivamente.

O pH (12,51) o CQO ($458 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$) e o azoto amoniacal ($889 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ l}^{-1}$) não cumprem o limite estabelecido pelo decreto de lei 236/98 de 1 de Agosto. De forma a fazer face a estes incumprimentos ir-se-ão elaborar, nesta tese, estudos de diferentes linhas de tratamento, como foi já referido anteriormente na tabela 5 da página 26, complementando a PQB com pré ou pós-tratamentos de afinação.

5.3.4. Caraterização físico-química das lamas obtidas por precipitação química básica

A tabela 8 apresenta a caracterização das lamas resultantes da PQB.

Tabela 8 - Caracterização das lamas resultantes da PQB realizada ao lixiviado

Parâmetros (Lamas)	Unidades	PQB
Quantidade de Lamas	g l^{-1}	27,80
pH	-	12,4
Condutividade E.	mS cm^{-1}	28,5
Matéria Seca	%	97,9
Humidade	%	2,1
Matéria Orgânica	%	10,9
Zinco	g Zn Kg^{-1}	0,47
Ferro	g Fe Kg^{-1}	4,89
Manganês	g Mn Kg^{-1}	0,35
Crómio	g Cr Kg^{-1}	0,00
Cobre	g Cu Kg^{-1}	0,29
Chumbo	g Pb Kg^{-1}	0,05
Ureia	%	0,04
Azoto Kjeldhal	g N Kg^{-1}	1,96
Azoto Amoniacal	$\text{g N-NH}_4^+ \text{ Kg}^{-1}$	0,15

Observa-se que as lamas obtidas após PQB (figura 13) apresentam um pH (12,4) idêntico ao sobrenadante e uma condutividade elétrica muito alta de $28,5 \text{ mS cm}^{-1}$. A matéria orgânica apresenta-se com valores de 10,9% e é encontrado um alto teor de ferro. Analisando o decreto de lei n.º 276/2009, de 2 de outubro, que estabelece o regime de utilização de lamas de depuração em solos agrícolas, observa-se que todos os metais analisados cumprem a legislação em vigor. Assim a lama proveniente da PQB mostra que tem potencial para corrigir o pH de solos, apesar de não apresentar muita matéria orgânica tem um pH elevado de 12,4 e a sua composição é maioritariamente Ca aplicada na PQB. A este pH a lama torna-se estável, não se decompõe e não origina cheiros e um período de três horas é eficaz na redução de patogénicos (Quelhas, 1995).

A lama resultante da PQB apresenta ainda alguns teores de azoto em que: 0,04% na forma de ureia, $1,96 \text{ g Kg}^{-1}$ de azoto Kjeldhal e $0,15 \text{ g Kg}^{-1}$ de azoto amoniacal. De realçar ainda o baixo teor de humidade destas lamas, 2%.



Figura 13 - Lamas obtidas após tratamento por PQB ao lixiviado (desidratadas por secagem natural)

5.4. Estudo de reações de carbonatação com CO₂ atmosférico

Após os 120 minutos de sedimentação procedeu-se ao estudo da carbonatação com CO₂ atmosférico do sobrenadante da PQB, utilizando três garrações abertos com um volume de amostra compreendido entre 3 e 4 l (0,02 m²), sem agitação, de forma a permitir a formação e sedimentação dos precipitados, no exterior do laboratório, sem cobertura (mas protegida da chuva de forma a evitar diluições), exposta a efeitos de evaporação e temperatura diurna e noturna.

5.4.1. Estudos da diminuição do pH e sequestro de CO₂ atmosférico

Como já foi referido, tanto o pH como a condutividade sofrem diminuições com a carbonatação, com CO₂ atmosférico, após PQB. A figura 14 apresenta as variações destes parâmetros em 32 dias de carbonatação após aplicação de PQB ao lixiviado (gráfico de topo) e carbonatação de água destilada com NH₄⁺ (gráfico de base).

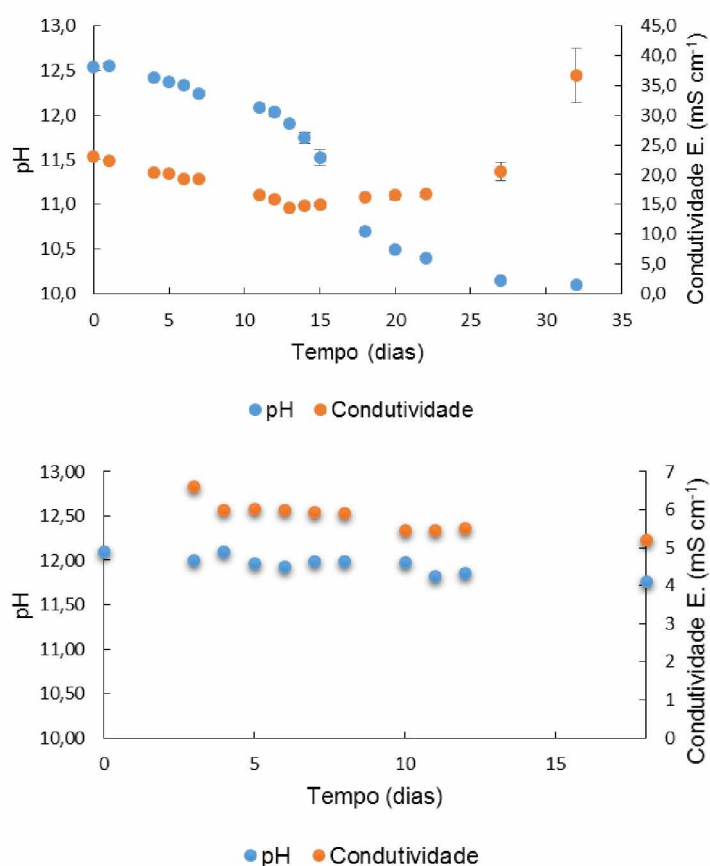


Figura 14 - Gráfico representativo do pH e CE após Carbonatação do lixiviado (topo) e da água destilada com azoto amoniacal (base)

Observa-se que o pH do lixiviado desce de 12,5 até 10,1 em 32 dias de carbonatação, com uma descida acentuada de 12,0 para 10,7 entre os dias 12 e 18. Também a condutividade elétrica desce de 23,1 para 14,4 mS cm⁻¹ até ao 15º dia de carbonatação, posteriormente sobe gradualmente até ao 32º dia onde apresenta 36,6 mS cm⁻¹. Este fato poderá estar relacionado com fenómenos de evaporação.

As reações seguintes pretendem demonstrar as reações que ocorrem durante a etapa carbonatação em que é sequestrado CO₂:

- a) $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
- b) $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \downarrow \text{CaCO}_3$
- d) $\text{CO}_3^{2-} + \text{Mg}^{2+} \rightarrow \downarrow \text{MgCO}_3$
- e) $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$

A concentração de cálcio em solução parece ser o reagente limitante nestas reações de precipitação, pois a partir do momento que se esgota o cálcio em solução, as reações de carbonatação param e não ocorrerá mais sequestro de CO₂. A evolução da quantidade de cálcio não foi avaliada ao longo do tempo, apenas no efluente final (sobrenadante), como se mostrará mais à frente, que não apresentava quantidades de cálcio mesuráveis. Assim, a quantidade de cálcio parece ter um papel fundamental no sucesso da reação. Será importante antes de realizar ensaios de carbonatação avaliar a quantidade de OH⁻ existente em solução para se avaliar as necessidades de cálcio e assim permitir a descida de pH próximo da neutralidade. Se a quantidade de cálcio não for suficiente haverá formação de Ca(OH)₂, uma vez que a solubilidade deste sal é muito menor do que a do CaCO₃.

A partir do 32º dia de carbonatação o pH volta a subir, sendo este o fator que definiu a meta do estudo da carbonatação. Ter-se-á atingido o equilíbrio de saturação e o Ca volta a redissolver-se para solução e o pH começará novamente a subir.

Para além destas reações a remoção do ião sulfato é muito considerável e poderá ser explicada pela precipitação do mesmo na forma de sulfato de cálcio, uma vez que este sal apresenta um K_s baixo de 9 x 10⁻⁶.

Foram também efetuados tratamentos por PQB seguida de carbonatação com CO₂ atmosférico a água destilada contaminada com azoto amoniacal (600 mg NH₄⁺ l⁻¹). Para a PQB foi aplicada cal até ao tamponamento da amostra com agitação de 300 rpm durante 2 minutos (não se verificariam alterações à amostra com um maior tempo de agitação).

Para a carbonatação utilizaram-se as mesmas características processuais aplicadas ao lixiviado, exceto o tempo de carbonatação que foi de 18 dias¹.

Ao contrário do verificado no estudo da carbonatação ao lixiviado (figura 15), o pH no ensaio da água destilada contaminada com azoto amoniacal não sofreu alterações significativas, apresentando sempre valores próximos de $12 \pm 0,08$. Quanto à condutividade elétrica (apenas analisada a partir do 3º dia) nos 15 dias em que foi analisada desceu gradualmente de 6,60 até 5,21 mS cm⁻¹. Estes resultados parecem contradizer os resultados obtidos para o lixiviado, mas de fato a quantidade de cal necessária para subir o pH da água destilada é muito menor do que a quantidade de cal utilizada no lixiviado. Assim sendo, esta quantidade de cal não será suficiente para reagir com a grande quantidade de os iões hidróxido e assim se verificar uma descida considerável de pH.



Figura 15 - Ensaio de Carbonatação após PQB

¹ Os parâmetros condutividade elétrica, nitritos e nitratos foram apenas analisados a partir do 3º dia de carbonatação por indisponibilidade de material no laboratório.

5.4.2. Estudos de remoção de amônia durante as reações de carbonatação com o CO₂ atmosférico

Como já foi referido, com 16 dias de carbonatação com CO₂ atmosférico após PQB, o azoto amoniacal sofre uma remoção total (consequentemente o azoto Kjeldahl também). O gráfico da figura 16 (topo) apresenta os resultados para estes dois parâmetros em 36 dias de carbonatação. Igual tendência apresenta a água destilada contaminada com azoto amoniacal (figura 16 base). Como verificado no estudo dos tratamentos de PQB e carbonatação ao lixiviado, o azoto amoniacal presente na água destilada é removido na sua totalidade em 18 dias de carbonatação, com uma descida acentuada até ao 11º dia (21 mg NH₄⁺ l⁻¹), descendo depois ligeira e gradualmente até ao seu desaparecimento até ao 18º dia.

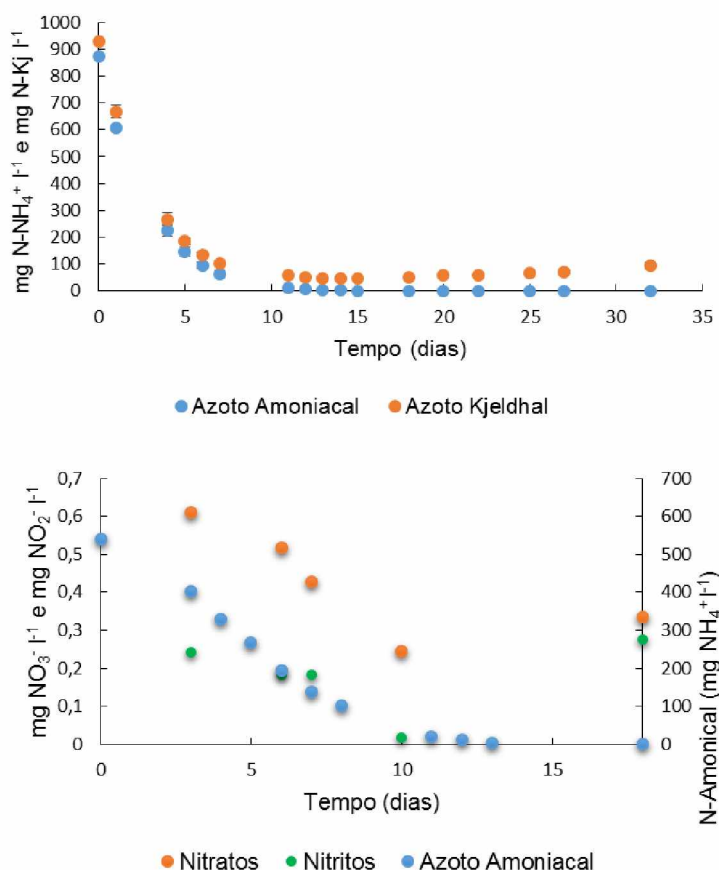


Figura 16 - Gráfico representativo do azoto amoniacal e Kjeldahl, durante a Reações de Carbonatação do lixiviado, (topo) e para a água bruta (base)

Observa-se na carbonatação do lixiviado após PQB, como consequência, que o azoto kjeldahl acompanha as variações do azoto amoniacal, com uma descida acentuada até ao 11º dia ($9 \pm 2,4$ mg N-NH₄⁺ l⁻¹ e $58 \pm 2,7$ mg N-Kj⁺ l⁻¹), baixando gradualmente até ser removido na sua totalidade ao 16º dia ($0 \pm 0,0$ mg N-NH₄⁺ l⁻¹ e $46 \pm 0,4$ mg N-Kj⁺ l⁻¹). Acompanhando as variações até ao 36º dia de carbonatação percebe-se que o azoto

amoniacal se mantém com valores nulos, no entanto o azoto kjeldhal tem tendência a subir ligeiramente (até $94 \pm 13,0 \text{ mg N-Kj}^+ \text{ l}^{-1}$). Esta subida pode dever-se à evaporação da amostra, concentrando algum azoto orgânico, e/ou à contaminação das amostras por fatores externos.

Foram também estudadas as variações dos Nitritos e Nitratos de forma a perceber se estaria a existir nitrificação na remoção do azoto amoniacal. A figura 17 apresenta o gráfico, para estes dois parâmetros, nos 32 dias de carbonatação com CO_2 atmosférico após PQB do lixiviado.

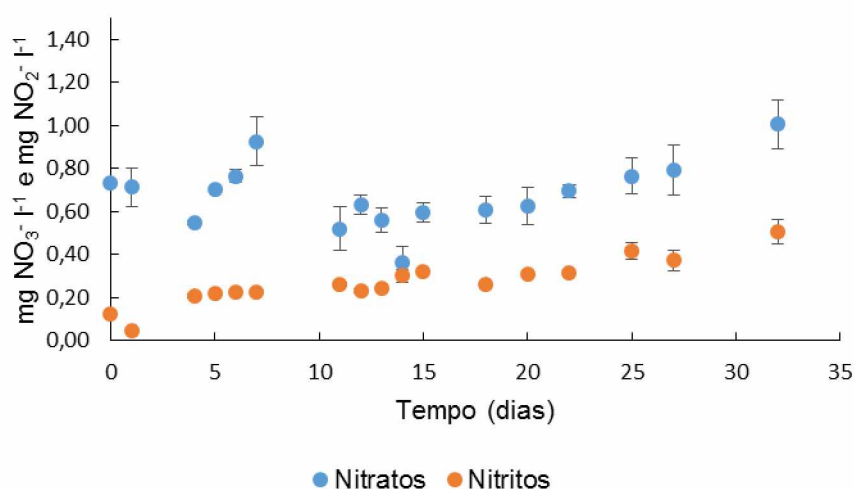


Figura 17 - Gráfico representativo do NO_2^- e NO_3^- após Carbonatação do lixiviado

Pode-se observar que os nitratos sofreram uma subida acentuada entre o dia 4 ($0,55 \pm 0,01 \text{ mg NO}_3^- \text{ l}^{-1}$) e o dia 7 ($0,93 \pm 0,12 \text{ mg NO}_3^- \text{ l}^{-1}$), no dia 11 desceram para $0,52 \pm 0,10 \text{ mg NO}_3^- \text{ l}^{-1}$ voltando a subir gradualmente até ao dia 32 ($1,00 \pm 0,11 \text{ mg NO}_3^- \text{ l}^{-1}$).

Quanto aos nitritos, entre os dias 4 e 7 mantém uma gama de valores entre 0,21 e $0,23 \pm 0,01 \text{ mg NO}_2^- \text{ l}^{-1}$. Numa análise geral tendem a subir ligeira e gradualmente ao longo dos 32 dias, até um valor de $0,51 \pm 0,06 \text{ mg NO}_2^- \text{ l}^{-1}$.

Quanto aos nitratos e nitritos (que no 3º dia de carbonatação apresentam valores de $0,61 \text{ mg NO}_3^- \text{ l}^{-1}$ e $0,24 \text{ mg NO}_2^- \text{ l}^{-1}$) sofrem uma descida até ao 10º dia, no entanto no 18º dia apresentam-se com valores de $0,34 \text{ mg NO}_3^- \text{ l}^{-1}$ e $0,28 \text{ mg NO}_2^- \text{ l}^{-1}$.

Este estudo permite confirmar que a total remoção de azoto amoniacal, por carbonatação após PQB, não é exclusivo para amostras de lixiviados de aterros sanitários (Carvalho *et al.* 2013).

5.4.3. Caracterização físico-química das lamas obtidas durante as reações de carbonatação

A tabela 9 apresenta a caracterização das lamas resultantes da carbonatação após PQB ao lixiviado.

Tabela 9 - Caracterização das lamas resultantes da carbonatação após PQB ao lixiviado

Parâmetros (Lamas)	Unidades	PQB → Carbonatação
Quantidade de Lamas	g l ⁻¹	1,09
pH	-	10,0
Condutividade E.	mS cm ⁻¹	61,53
Matéria Seca	%	96,5
Humidade	%	3,5
Matéria Orgânica	%	14,9
Ureia	%	0,12
Azoto Kjeldhal	g N Kg ⁻¹	1,85
Azoto Amoniacal	g N-NH ₄ ⁺ Kg ⁻¹	0,79

Observa-se que as lamas resultantes da carbonatação ao lixiviado (figura 18) formam-se em quantidades muito reduzidas (1,09 g/L). Apresentam um pH de 10,0 inferior ao das lamas resultantes da PQB e uma condutividade elétrica muito alta de 61,53 mS cm⁻¹ (muito superior à lama da PQB). A matéria orgânica apresenta-se com valores de 14,9%, a ureia com 0,12%, 1,85 g Kg⁻¹ de azoto kjeldahl e 0,79 g Kg⁻¹ de azoto amoniacal. De facto as lamas da carbonatação apresentam mais azoto amoniacal e ureia do que as lamas da PQB, quanto ao azoto kjeldahl ambas apresentam valores muito idênticos.

Este fato permite-nos afirmar que uma quantidade de azoto amoniacal é adsorvido durante a etapa de precipitação, já que estas lamas apresentam quantidades de azoto extratável de 0,79 g Kg⁻¹ de lama. Também a existência de ureia pode ter origem em reações do NH₄⁺ e da HCO₃⁻.



Figura 18 - Lamas resultantes da carbonatação após PQB (desidratadas por secagem natural)

5.4.4. Caracterização do sobrenadante obtido durante as reações de carbonatação

Após 16 dias de carbonatação (dia em que o azoto amoniacal foi removido na sua totalidade) procedeu-se à caracterização da amostra de lixiviado tratado (sobrenadante), apresentada na tabela 10.

Tabela 10 - Caracterização do lixiviado após tratamento por PQB e Carbonatação

Parâmetros	Unidades	PQB → Carbonatação		
		Média (n=3)	Desvio P.	Remoção (%)
pH	-	11,53	0,09	-
Condutividade E.	mS/cm	15,0	0,3	-
Potencial Redox	mV	16	9	-
Abs₂₅₄	-	0,159	0,012	-
Abs₄₁₀	-	0,141	0,002	87
CQO	mg O ₂ /l	474	4	64
CBO₅	mg O ₂ /l	150	33	84
Fósforo	mg P/l	<0,1	-	100
Dureza Total	mg CaCO ₃ /l	<0,1	-	100
Dureza Cálcica	mg CaCO ₃ /l	<0,1	-	100
Dureza Magnesiana	mg CaCO ₃ /l	<0,1	-	100
Alcalinidade A.M.	mg CaCO ₃ /l	4480	75	-
Alcalinidade Fenolf.	mg CaCO ₃ /l	2349	54	-
Fluoretos	mg F/l	<0,1	-	-
Cloretos	mg Cl ⁻ /l	2986	6	-14
Sulfatos	mg SO ₄ ²⁻ /l	23	7	83
Nitritos	mg NO ₂ ⁻ /l	0,32	-	90
Nitratos	mg NO ₃ ⁻ /l	0,59	0,04	91
Azoto Amoniacal	mg N-NH ₄ ⁺ /l	<0,1	-	100
Azoto Kjeldhal	mg N-Kj/l	46	3	96
Azoto Orgânico	mg N/l	46	0,4	67
Zinco	mg Zn/l	0,04	-	89
Ferro	mg Fe/l	0,02	-	100
Manganês	mg Mn/l	0,02	-	97
Crómio	mg Cr/l	0,06	-	86
Cobre	mg Cu/l	0,05	-	66
Chumbo	mg Pb/l	0,02	-	52

Observam-se remoções, em comparação ao lixiviado bruto, de 100% para fósforo, dureza total, cálcica e magnesiana, azoto amoniacal e ferro; 83 a 97% para absorvância 410, CBO₅, sulfatos, nitritos, nitratos, azoto kjeldhal, zinco, manganês e crómio; 52 a 67% para CQO, azoto orgânico, cobre e chumbo. Todos os parâmetros, com a exceção de cloretos (com produção de 14%), apresentam remoções superiores a 50% em relação ao lixiviado bruto.

De realçar que todo o cálcio aplicado na etapa de precipitação foi recuperado durante as reações de carbonatação com o CO_2 atmosférico, como se pode ver, obtemos no efluente final 0 mg/L de Ca^{2+} . Este cálcio foi precipitado na forma de carbonato de cálcio.

A condutividade elétrica é de 15 mS cm^{-1} , o potencial redox de 16 mV e a absorvância 254 com um valor médio de 0,159. Quanto às alcalinidades ao alaranjado de metilo e à fenolftaleína apresentaram valores de 4480 e 2349 mg $\text{CaCO}_3 \text{ l}^{-1}$, respetivamente. Todos estes parâmetros sofreram descidas em relação à caracterização do lixiviado após PQB, no entanto o pH continua a não cumprir o decreto de lei 236/98 de 1 de Agosto, bem como a CQO ($474 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$). A CBO₅ aumentou $150 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$ em relação à caracterização após PQB, podendo ser justificada pela alta exposição aos efeitos exteriores, nomeadamente insetos e matéria vegetal arrastada pelo vento (é de realçar que estas condições serão as verificadas no caso de aplicabilidade à escala real). Por outro lado a carbonatação de 16 dias removeu o azoto amoniacal na sua totalidade passando a cumprir o decreto de lei referido.

A tabela 11 permite comparar as % de remoção entre PQB e carbonatação.

Tabela 11 - Percentagens de remoção após PQB e Carbonatação

Parâmetros	Unidades	PQB	Carbonatação
		Remoção (%)	Remoção (%)
Abs₄₁₀	-	66	87
CQO	mg O_2/l	66	64
CBO₅	mg O_2/l	100	84
Fósforo	mg P/l	100	100
Dureza Total	mg CaCO_3/l	43	100
Dureza Cálcica	mg CaCO_3/l	29	100
Dureza Magnesiana	mg CaCO_3/l	86	100
Cloretos	mg Cl^-/l	7	-14
Sulfatos	mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$	67	83
Nitritos	mg NO_2^-/l	96	90
Nitratos	mg NO_3^-/l	88	91
Azoto Amoniacal	mg $\text{N-NH}_4^+/\text{l}$	16	100
Azoto Kjeldhal	mg N-Kj/l	22	96
Azoto Orgânico	mg N/l	66	67
Zinco	mg Zn/l	95	89
Ferro	mg Fe/l	98	100
Manganês	mg Mn/l	97	97
Crómio	mg Cr/l	90	86
Cobre	mg Cu/l	75	66
Chumbo	mg Pb/l	74	52

Alguns parâmetros como CQO, CBO₅, Cloretos, Nitritos, Zinco, Crômio, Cobre e Chumbo sofreram remoções inferiores às verificadas após PQB. Visto não serem acentuadas diferenças podem-se justificar com a evaporação verificada durante estes ensaios (que se realizaram no pico do verão), aumentando a concentração dos compostos que não sofrem reações com a carbonatação. Por outro lado a absorvância 410, as durezas, sulfatos e azotos sofreram altas taxas de remoção na carbonatação após PQB.

5.5. Efeito da etapa coagulação/floculação/sedimentação no processo de precipitação química básica

Foi também estudado o processo de tratamento por coagulação/floculação como pré e pós-tratamento à PQB e/ou carbonatação, sendo realizados seis ensaios com diferentes sequências de tratamento. Na tabela 12 encontram-se presentes as sequências de tratamento (figura 5, pág. 26) e as condições operatórias a que cada uma delas esteve sujeita.

Tabela 12 - Condições operatórias para cada ensaio com coagulação/floculação

Sequências de Tratamento	Pós-Tratamento			Pré-Tratamento		
	4	5	6	8	9	10
Condições Operatórias	PQB Carbonatação Coagulação	PQB Coagulação	PQB Coagulação Carbonatação	Coagulação	Coagulação PQB	Coagulação PQB Carbonatação
Tempo de Sedimentação (min)	720	720	-	720	120	-
Volume de Lamas (ml/L)	72	100	-	150	240	-
Reagente Utilizado	FeCl ₃	FeCl ₃	-	FeCl ₃	CaO	-
Concentração Reagente (g l ⁻¹)	54	54	-	54	200	-
Volume de Reagente Aplicado (ml/L)	100	100	-	100	160	-
Tempo de Agitação (min)	1+20	1+20	-	1+20	40	-
Rotação (rpm)	190+25	190+25	-	190+25	300	-
Tempo de Carbonatação (dias)	-	-	10	-	-	10

Na sequência de tratamento 4 foi elaborada uma coagulação após PQB e carbonatação, aplicando 100 ml de FeCl₃ (54 g l⁻¹) com agitação de 1 minuto a 190 rpm e 20 minutos a 25 rpm, após a coagulação/floculação a amostra sedimentou durante 720 minutos e apresentou um volume de lamas de 72 ml l⁻¹. Na sequência de tratamento 5 realizou-se uma coagulação após PQB com as condições operatórias já referidas e apresentou um volume de lamas de 100 ml l⁻¹, no seguimento deste tratamento procedeu-se a uma carbonatação durante 10 dias (sequência de tratamento 6).

Após a coagulação do lixiviado (sequência de tratamento 8) procedeu-se ao tratamento por PQB (sequência de tratamento 9) com aplicação de 160 ml de cal (200 g l^{-1}) e agitação de 40 minutos a 300 rpm, a amostra sedimentou 120 minutos e apresentou um volume de lamas de 240 ml l^{-1} . Elaborou-se ainda uma carbonatação de 10 dias à amostra tratada por coagulação e PQB (sequência de tratamento 10).

Após os tratamentos referidos procedeu-se à caracterização de cada uma das sequências de tratamento com os parâmetros pH, condutividade elétrica, absorvâncias 254 e 410, CQO e azoto amoniacal, apresentados graficamente na figura 19.

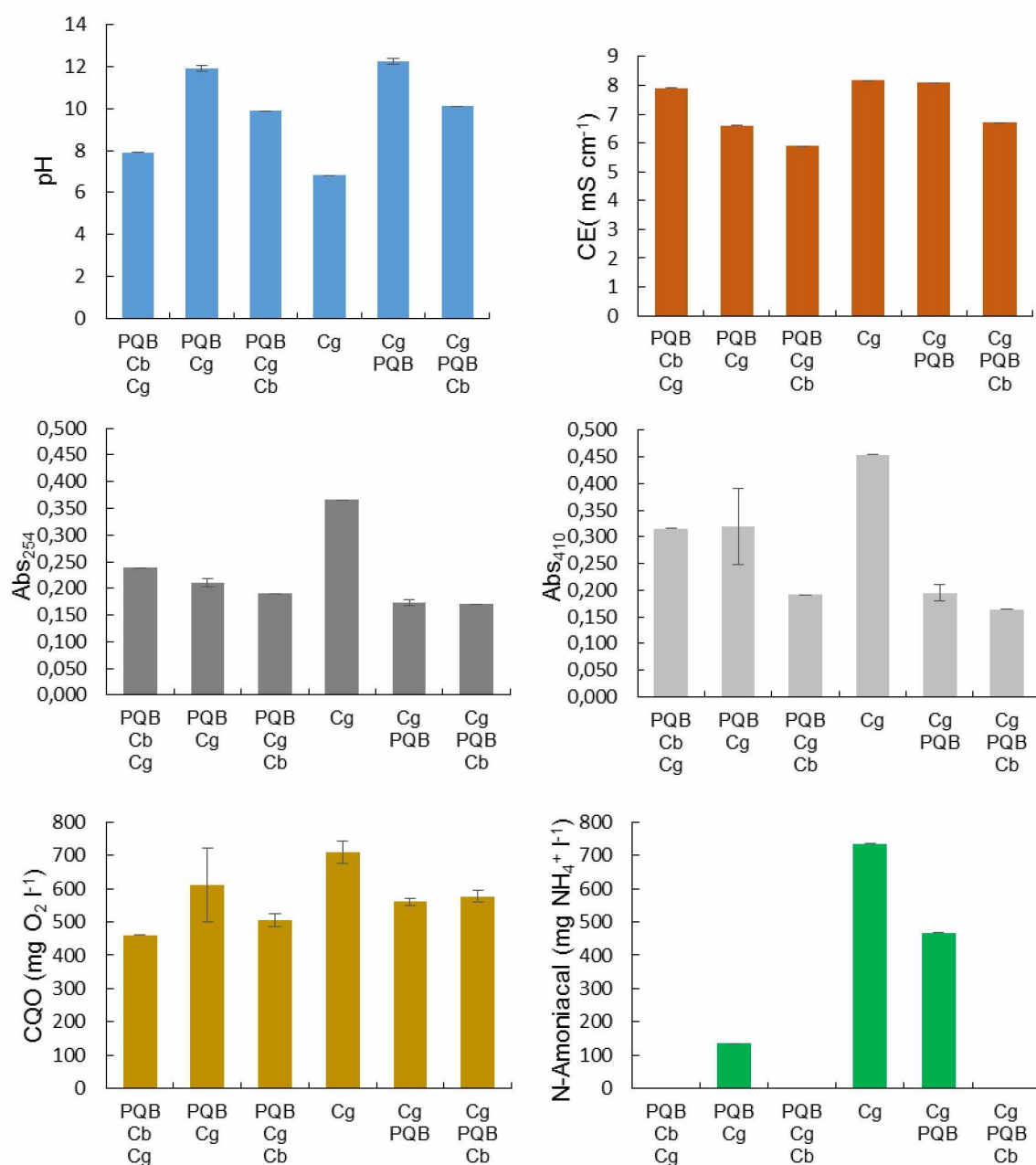


Figura 19 - Gráficos representantes da caracterização dos ensaios com coagulação/floculação (Cb=carbonatação; Cg=coagulação)

Quanto às absorvâncias indicam-nos que os melhores valores pertencem à coagulação como pré-tratamento a PQB e carbonatação. No entanto o CQO apresenta maiores remoções na sequência: coagulação + PQB + carbonatação com $460 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$. Como seria de esperar as sequências de tratamento que contenham tratamento por carbonatação apresentam-se isentas de azoto amoniacal, por outro lado a coagulação como pós-tratamento ($135 \text{ mg NH}_4^+ \text{ l}^{-1}$) apresentou-se mais eficiente na remoção de azoto amoniacal do que como pré-tratamento a PQB ($468 \text{ mg NH}_4^+ \text{ l}^{-1}$).

5.6. Estudo do processo de fitorremediação para afinação do efluente

De forma a complementar o tratamento por PQB ao lixiviado também se recorreu ao seu tratamento por fitorremediação em zonas húmidas artificiais (ZHA), com dois leitos de fluxo vertical em série compostos por *Vetiveria zizanioides* (figura 20).

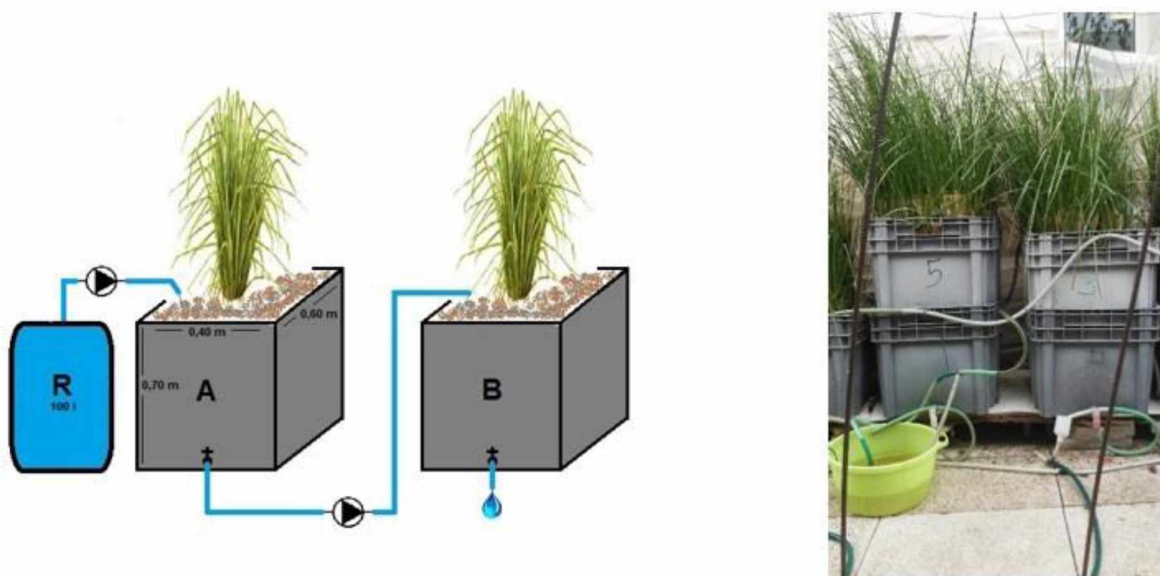


Figura 20 - Esquema de leitos em fluxo vertical em série (esquerda). Piloto de fitorremediação com *Vetiveria zizanioides* (direita).

A amostra a tratar por fitorremediação foi colocada num reservatório de 100 litros (R) e distribuída uniformemente à superfície até ao topo do leito A (entrada) onde percorria um fluxo descendente. A amostra era bombeada novamente para o topo do leito B onde percorria também um fluxo descendente até sair na válvula de rejeição (saída). Ambos os leitos apresentam $0,24 \text{ m}^2$ de área, uma altura de 0,70 m e leca® como meio de enchimento. Foi também efetuada uma diluição (1:4) com água da torneira às amostras dos dois ensaios, devido à alta condutividade elétrica das amostras após os tratamentos de PQB.

Como foi já descrito ao longo deste trabalho, mesmo após todas as sequências de tratamento já estudadas a CQO não atinge valores que cumpram o limite de descarga imposto pelo decreto de lei 236/98, para além disso uma afinação por fitorremediação pode indicar valores de remoção de azoto amoniacal que dispensem a carbonatação após PQB, desta forma foram elaborados dois ensaios distintos, no primeiro ensaio (realizado de 22/05/2015 a 05/06/2015) o lixiviado apenas sofreu tratamento por PQB previamente à afinação por fitorremediação, no segundo ensaio (realizado de 15/06/2015 a 23/06/2015) o lixiviado sofreu tratamento por PQB e carbonatação.

As diferenças operatórias entre os dois ensaios realizados encontra-se na tabela 13.

Tabela 13 - Condições operatórias nos dois ensaios (PQB e PQB + Carbonatação) utilizados na fitorremediação

Ensaio	CH (L m ² d ⁻¹)	CQO (g O ₂ m ² d ⁻¹)	N-Amoniacal (g N-NH ₄ ⁺ m ² d ⁻¹)	N-Kjeldahl (g N-Kj m ² d ⁻¹)
PQB	88,9 ± 5,8	12,4 ± 1,2	10,64 ± 1,00	12,30 ± 1,43
PQB + Cb	93,5 ± 6,3	16,8 ± 2,4	0,12 ± 0,01	1,67 ± 0,32

A grande distinção entre os dois ensaios é o valor de azoto amoniacal, o primeiro com grande teor e o segundo com valores quase nulos de NH₄⁺ (sendo consequentemente o N-Hjeldahl mais baixo também). A carga hidráulica (CH) aplicada foi muito semelhante nos dois ensaios, com valores próximos de 90 l m⁻² d⁻¹. O afluente do segundo ensaio apresenta um valor de CQO superior ao primeiro ensaio (12,4 g O₂ m⁻² d⁻¹ após PQB e 16,8 g O₂ m⁻² d⁻¹ após PQB + Carbonatação) porque existiu evaporação durante a carbonatação, concentrando a matéria orgânica presente na amostra, para além disso também pode ter existido contaminação do exterior durante a carbonatação. Assim estes ensaios vão permitir estudar a remoção de CQO e azoto amoniacal, identificando a possibilidade de cumprir o imposto por lei e a real necessidade da carbonatação após PQB.

Os resultados são apresentados em forma de gráfico com os valores médios (n≥10) e respetivos desvios padrão da entrada e saída da sequência de leitos, para ambos os ensaios. Os parâmetros utilizados para estas caracterizações foram pH, condutividade elétrica, potencial redox, oxigénio dissolvido, CQO, azoto amoniacal, azoto kjeldhal, nitritos e nitratos.

No interior dos leitos utilizados para a fitorremediação ocorrem algumas reações, a formação de nitrato (nitrificação), a produção de protões e a desnitrificação (com produção de OH⁻) capazes de descer o pH para valores na gama ácida. O pH final resultou do balanço de todas estas reações. Eventualmente as plantas também podem contribuir para um abaixamento dos valores de pH, pela libertação de exsudados de ácidos orgânicos fracos pelo sistema radicular que acidificam o meio durante a noite, quando respiram e libertam CO₂ (Iamchaturapatr *et al.*, 2007), nenhuma destas parcelas foi quantificada neste trabalho.

A CE pode interferir com as comunidades de plantas e também de microrganismos existentes nas ZHA. O seu efeito sobre as plantas depende da espécie utilizada. Assim,

de acordo com Truong *et al.* (2002), a *Vetiveria zizanioides* pode sobreviver em solos salinos, com valores de condutividade elétrica até $47,5 \text{ mS cm}^{-1}$ e a partir de 8 mS cm^{-1} a produtividade da planta começa a diminuir. Como se pode observar na figura 21 (que apresenta os dados obtidos para pH e CE), no lixiviado diluído (após tratamento por PQB e carbonatação) a CE estava compreendida entre 6,5 e 6,7 mS cm^{-1} .

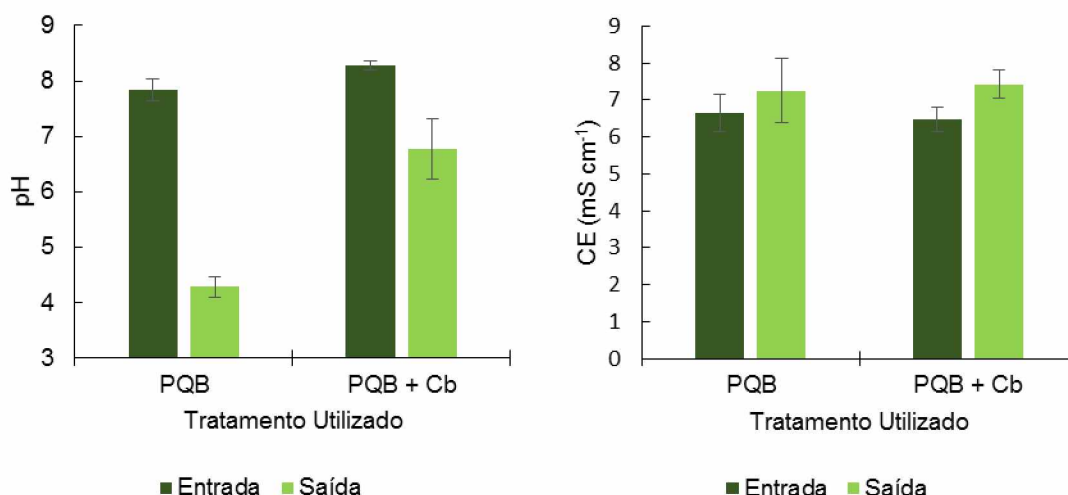


Figura 21 - Gráficos representativos dos valores de pH e CE obtidos para a fitorremediação

Em ambos os ensaios o pH do afluente encontra-se próximo de 8, existindo uma diminuição do pH para valores ácidos, 4,3 no primeiro ensaio e 6,8 no segundo ensaio. No segundo ensaio o pH não sofre uma diminuição tão acentuada porque a amostra não contém azoto amoniacal, logo essa diminuição deve-se na maioria à remoção de matéria orgânica (MO), neste caso representada pela CQO.

Não existiram diferenças significativas entre os valores de CE à entrada e saída nos dois ensaios. Como a CE está associada ao teor de iões dissolvidos no líquido e é utilizada frequentemente como referência da salinidade dos efluentes, assim podemos referir que não ocorreu a precipitação de sais no interior dos leitos. Nestes ensaios não se efetuaram medições da biomassa vegetal mas procedeu-se à observação visual para detetar prováveis efeitos de toxicidade. As plantas apresentaram um bom desenvolvimento e um aspeto bastante saudável.

Nestes ensaios também ocorreram reações em que se deu a transferência de eletrões entre várias espécies químicas. Muitos dos processos bioquímicos que ocorrem no interior das ZHA são efetuados através de reações de oxidação – redução, envolvendo transferência de eletrões, sendo então necessárias substâncias capazes de os ceder e outras de os receber. O potencial redox é determinado pela concentração (atividade) das espécies oxidantes e redutoras presentes, é positivo em sistemas fortemente oxidantes e negativo em sistemas redutores. O oxidante mais favorável em termos energéticos é o

oxigénio, quando ocorre a sua diminuição há outros iões presentes no meio que também podem servir de aceptadores de eletrões, nomeadamente o nitrato, nitrito, manganês, ferro sulfato e dióxido de carbono (Reddy e DeLaune, 2008). A figura 22 apresenta os dados obtidos para o potencial redox (Eh) e oxigénio dissolvido (OD).

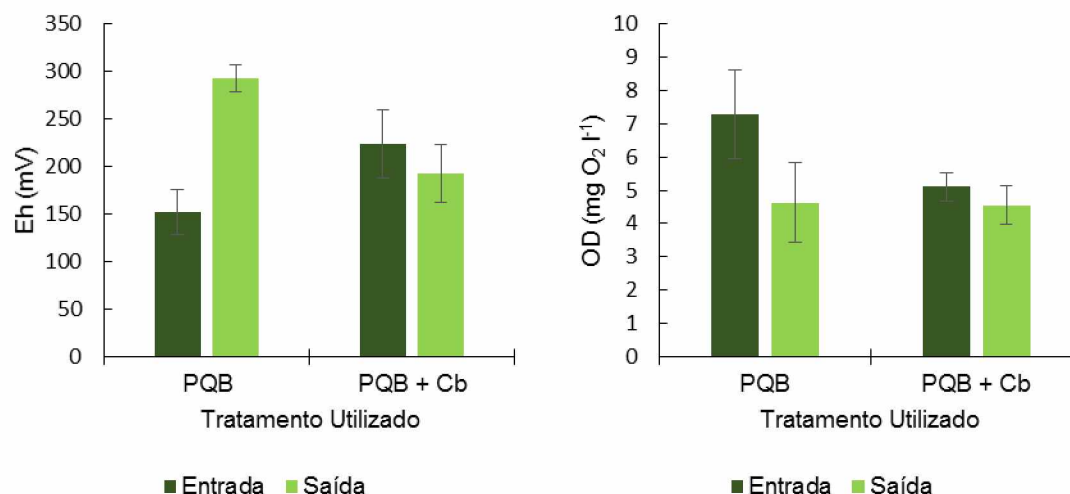


Figura 22 - Gráficos representativos dos valores de Eh e OD obtidos para a fitorremediação

O Eh foi medido à entrada e saída de cada leito, os seus valores foram sempre positivos. O primeiro ensaio apresentou uma subida acentuada do Eh, podendo estar relacionada com a produção de iões nitrato (perceível no gráfico da figura 25). Pelo contrário observa-se uma ligeira diminuição do Eh no efluente do segundo ensaio indiciando que algumas das espécie químicas presentes na solução sofreram alteração do seu estado oxidativo. Quando os valores de Eh são inferiores a 300 mV, estamos perante um sistema com limitações de oxigénio, que foi a situação dos nossos ensaios. Os valores de Eh foram sempre positivos e inferiores a 300 mV, zona já não de completa aeróbiose, mas onde ocorreram reações de transferência de eletrões, nomeadamente a formação de nitrato devido à oxidação do azoto amoniacal, entre outros. O Eh pode apresentar variações sazonais com temperatura e radiação solar, com o tempo de alagamento dos leitos e respetiva altura de água (Hunt *et al.*, 2002; Hunt *et al.*, 2003).

O OD esteve sempre presente no afluente e efluente do leito, no primeiro ensaio apresentou $7,3 \pm 1,3$ mg O₂ l⁻¹ à entrada e $4,6 \pm 1,2$ mg O₂ l⁻¹ à saída, no segundo ensaio $5,1 \pm 0,4$ mg O₂ l⁻¹ à entrada e $4,6 \pm 0,6$ mg O₂ l⁻¹ à saída. Pode-se observar que no primeiro ensaio existiu um maior consumo de OD pelos microrganismos, na nitrificação e para oxidar a MO. A solubilidade dos gases em água depende da temperatura da água e ambiente, logo a concentração de OD, na massa de água, diminui com o aumento da temperatura. Ambos os ensaios foram efetuados com temperaturas médias do ar a rondar os 35°C, podendo também ter sido responsável por um abaixamento do OD no

afluente presente no reservatório de alimentação aos leitos, no entanto nunca se verificaram condições de anaerobiose no efluente tratado.

Como se poderá observar nesta tese, a remoção de azoto amoniacal foi simultânea à de MO no primeiro ensaio, caso sejam processos responsáveis pelos microrganismos pode ter existido competição pelo OD disponível na amostra, baixando o seu teor à saída.

A quantidade de MO presente na amostra de lixiviado tratado que alimentou os leitos foi quantificada neste estudo através da determinação de CQO (figura 23). Este parâmetro foi selecionado, apesar de não quantificar diretamente a MO biodegradável, porque permite obter resultados mais rapidamente que a CBO₅ (MO biodegradável) e acompanhar a evolução de alguns compostos de carbono durante o processo de tratamento nos leitos. A composição do lixiviado encontra-se na tabela 5 (página 24) e foi previamente tratado por PQB no primeiro ensaio e por PQB e carbonatação no segundo ensaio, resultando um efluente com nenhuma ou pouca biodegradável. A relação CBO₅/CQO foi <0,1 (primeiro ensaio) e 0,32 (segundo ensaio), assim o lixiviado tratado, que após diluição com água da torneira, foi utilizado para alimentar a ZHA pode ser classificado como não biodegradável no primeiro ensaio e pouco biodegradável no segundo ensaio (Metcalf & Eddy, 2003).

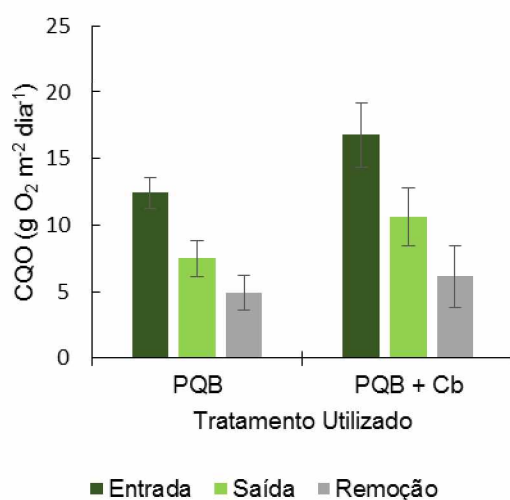


Figura 23 - Gráfico representativo dos valores de CQO obtidos para a fitoremediação

O primeiro ensaio apresentou $12,4 \pm 1,2 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ à entrada e $7,5 \pm 1,4 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ à saída, o segundo ensaio $16,8 \pm 2,4 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ à entrada e $10,6 \pm 2,2 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ à saída, assim verificaram-se remoções significativas de CQO de $4,9 \pm 1,3 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (40%) no primeiro ensaio e $6,2 \pm 2,3 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (37%) no segundo. Estas remoções poderiam ser superiores se fosse fornecido mais oxigénio dissolvido aos leitos pelo aumento da CH aplicada, no entanto teriam de ser feitos mais ensaios com diferentes CH de forma a verificar qual a que apresentava maiores remoções.

Como os afluentes dos dois ensaios apresentam pouca biodegradabilidade também existiu produção de enzimas que contribuíram para oxidar a MO, aumentando a biodegradabilidade das amostras em estudo.

As formas químicas mais importantes de azoto presentes nos efluentes são amónio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), amoníaco (NH_3), óxido nítrico (NO), óxido nitroso (N_2O) e azoto gasoso (N_2). O azoto encontra-se também ligado a átomos de carbono ou outros, designado genericamente por azoto orgânico. A conversão destas substâncias, umas nas outras, ou a sua eliminação ocorre através de uma série de operações unitárias e processos químicos e biológicos (Vymazal, 2007). Neste estudo obtiveram-se dados para azoto amoniacal e azoto Kjeldahl, apresentados na figura 24.

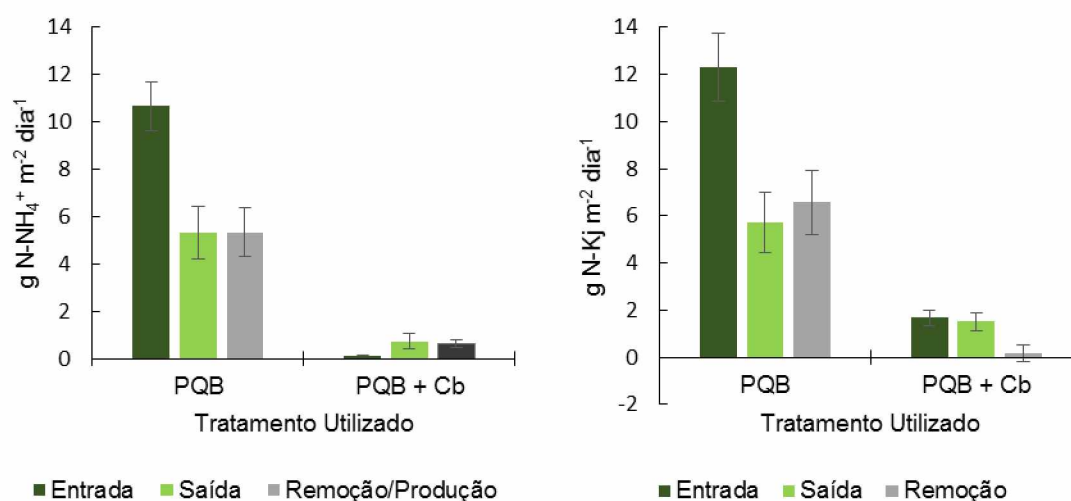


Figura 24 - Gráficos representativos dos valores de N-NH_4^+ (a) e N-Kj (b) obtidos para a fitorremediação

No primeiro ensaio verificou-se uma remoção de azoto amoniacal de $5,0 \text{ g N-NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ (46%), por outro lado o segundo ensaio com valores quase nulos de azoto amoniacal no afluente (que foi removido na carbonatação) apresentou uma produção de $0,6 \text{ g N-NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$.

Em termos gerais, o azoto orgânico é convertido em amónio, posteriormente oxidado a nitrato e este pode ser desnitrificado e convertido a azoto molecular ou outros subprodutos, no entanto a volatilização do azoto amoniacal é descartada porque o pH do efluente nos dois ensaios apresenta valores ácidos. Existem outros processos, bem documentados na literatura, que podem ter contribuído para a remoção de azoto amoniacal no primeiro ensaio, nomeadamente a assimilação pelas plantas e microrganismos, adsorção de amónio e oxidação anaeróbia de azoto amoniacal, dito *anammox* (Vymazal, 2007; Kadlec e Wallace, 2008), no entanto é necessário acoplar os

dados de nitritos e nitratos (figura 25) aos de azoto amoniacal para identificar os possíveis processos envolvidos na remoção verificada no primeiro ensaio.

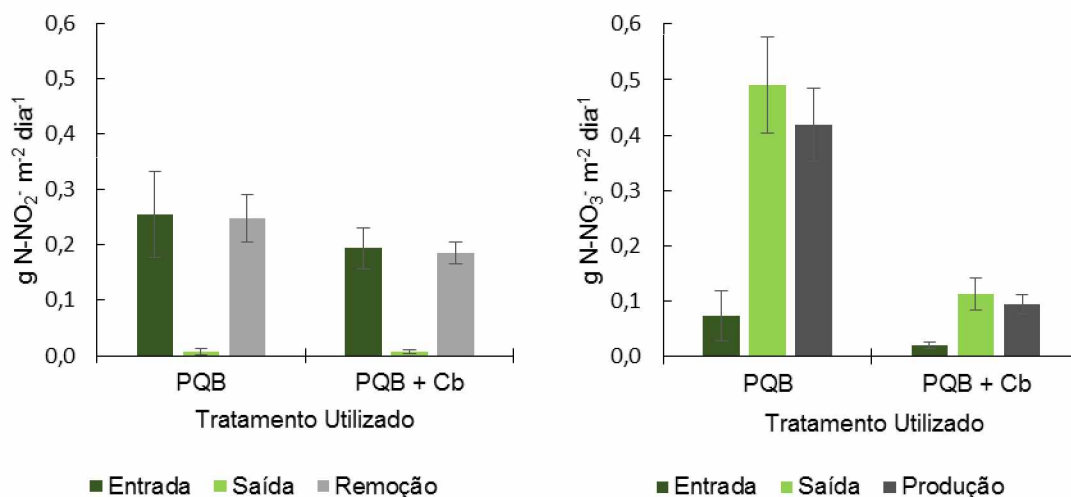


Figura 25 - Gráficos representativos dos valores de N-NO₂⁻ e N-NO₃⁻ obtidos para a fitoremediação

Em ambos os ensaios existiu remoção praticamente total de nitritos, no primeiro ensaio existiu uma remoção de 0,25 g N-NO₂⁻ m⁻² dia⁻¹ e no segundo 0,19 g N-NO₂⁻ m⁻² dia⁻¹. Por outro lado existiu muita produção de nitratos, no primeiro ensaio foram produzidos 0,42 g N-NO₃⁻ m⁻² dia⁻¹ e no segundo 0,09 g N-NO₃⁻ m⁻² dia⁻¹. Analisando os dados obtidos para nitritos e nitratos conjuntamente com os dados de azoto amoniacal é bastante plausível afirmar que existiu nitrificação, que é o principal mecanismo de diminuição do teor em azoto amoniacal numa ZHA, no entanto efetuando o balanço mássico verifica-se que no primeiro ensaio apenas 8% do azoto amoniacal removido é transformado em nitratos.

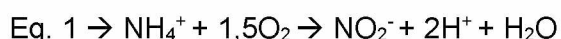
A oxidação do azoto amoniacal a nitrato dá-se em duas etapas necessitando de bastante oxigénio disponível. Na primeira etapa, nitratação, o NH₄⁺ é convertido a nitrito pelas bactérias oxidantes de amónio. Na segunda etapa, nitrificação, o nitrito é convertido para nitrato por ação das bactérias que oxidam o nitrito (Faulwetter *et al.*, 2009). Neste processo é consumida uma grande quantidade de alcalinidade, aproximadamente 8,64 mg HCO₃⁻ mg⁻¹ NH₄⁺ oxidado, pelo que em geral, ocorre a diminuição de pH (Vymazal, 2007), situação que também se verificou em ambos os ensaios, no entanto também pode ter sido causada pela remoção de MO, como já foi referido.

Em suma o azoto amoniacal pode ter sofrido nitrificação, no entanto, fazendo o balanço mássico, percebe-se que nem todo o azoto amoniacal se transformou em nitratos, podendo ter sido removido por diferentes fatores como assimilação pelas plantas e microrganismos, adsorção de amónio (porém, a capacidade de troca iónica de amónio com os minerais do material filtrante não é considerada como sendo uma forma de

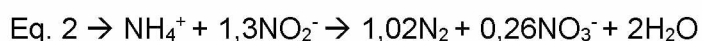
remoção permanente (Sezerino, 2006) e oxidação por *anammox*. No balanço mássico do azoto amoniacal o teor afluente terá de ser equivalente ao efluente somando ainda o teor removido e o assimilado pelas plantas.

Não foi efetuado nenhum estudo foliar para se proceder à despistagem na assimilação de N-NH_4^+ pelas plantas, no entanto sabe-se que as macrófitas existentes nas ZHA requerem nutrientes para o seu crescimento e reprodução. Dado ao facto de que são altamente produtivas, podem ser incorporados na sua biomassa consideráveis quantidades de nutrientes (Sezerino, 2006; Lee e Scholz, 2007). A forma de incorporação do azoto na biomassa das macrófitas é a assimilação. Trata-se de uma variedade de processos biológicos que convertem formas inorgânicas do azoto a compostos orgânicos, os quais servem de reserva para as células e tecidos das plantas (Vymazal, 2006). As macrófitas utilizam enzimas (nitrato redutase e nitrito redutase) para converter o azoto oxidado às formas assimiláveis de amónio. A capacidade que apresentam para assimilar o azoto encontra-se na faixa de 200 a 2500 kg N ha⁻¹ ano⁻¹ (0,05 a 0,68 g m⁻² dia⁻¹), sob condições de clima temperado (Sezerino, 2006).

Sabendo que o nitrito é removido quase na totalidade, que no primeiro ensaio foram removidos 5,0 g N-NH₄⁺ m⁻² dia⁻¹ e considerando que foram assimiladas 0,68 g N-NH₄⁺ m⁻² dia⁻¹ e nitrificadas 0,42 g N-NH₄⁺ m⁻² dia⁻¹, pode concluir-se que a maioria do N-NH₄⁺ terá sido removido pelo processo *anammox*, onde o NH₄⁺ reage, em condições anóxicas, com o ião nitrito. Este tipo de reação é conhecida por oxidação anaeróbia do amónio e o produto final desta reação é o azoto molecular (van Loodstrech e Jetten, 1998). O nitrito utilizado pelas bactérias pode ser originado a partir de uma nitrificação interrompida (sem formação de nitrato, Eq. 1) ou adicionado ao processo (Third *et al.*, 2001, Sun e Austin, 2006).



O nitrito pode ser utilizado pelas bactérias *anammox* “planctomycete” que em anaerobiose oxidam o azoto amoniacal utilizando o nitrito como o principal aceitador de eletrões (Eq. 2).



O processo necessita de algum oxigénio (1,9 g O₂ g⁻¹ N-NH₄⁺) para a formação de nitrito e crescimento microbiano, mas muito menos que a nitrificação convencional (Sliekers *et al.*, 2002).

6. Conclusões

O desenvolvimento e afinação da aplicação do processo de precipitação química ao tratamento de lixiviados, aplicando um reagente de baixo custo, com propriedades desinfetantes e sem efeitos nocivos para o ambiente, cal, permite pré-tratar uma água residual altamente contaminante, o lixiviado de RSU. É esse mesmo reagente é o responsável pela captura de CO₂ atmosférico e a sua transformação em carbonatos, contribuindo para abaixamento dos gases com efeito de estufa. Este processo é inovador, pois associa tratamento de lixiviados a mitigação de CO₂ atmosférico. Para além disso recupera totalmente o reagente aplicado tornando-o num produto comercializável. Gera lamas com níveis muito reduzidos de humidade e estáveis que poderão ter potencial de valorização, por exemplo no próprio aterro, o que eliminaria a necessidade de transporte e de desidratação das mesmas, contribuindo também para o abaixamento da pegada de carbono associada ao seu transporte. Remove totalmente a amónia existente no lixiviado, com potencialidades para vir a ser capturada e assim pode tornar-se num produto comercializável e ao mesmo tempo impedindo-a de atingir as águas recetoras, eliminando o impacte ambiental associado á amónia. Este processo alia tratamentos de lixiviados a mitigação de CO₂ atmosférico e por isso é uma tecnologia que ajudará a cumprir a Decisão «Partilha de esforços» (DPE) nº.406/2009/CE, que define objetivos vinculativos anuais em matéria de emissão de gases com efeito de estufa para os países da União Europeia (UE) para o período de 2013-2020.

A utilização de uma etapa de fitorremediação na afinação do lixiviado é uma etapa muito importante, pois permite a utilização do conceito de economia verde, uma vez que a biomassa ainda poderá ser reutilizável. Para além de não se verificar a formação de lamas e sem apresentar necessidade de adição de mais reagentes, esta etapa permite a afinação de compostos azotados, com remoções de cerca de 50% após PQB, e matéria orgânica, com remoções de cerca de 40% após PQB e PQB + Carbonatação.

7. Referências Bibliográficas

- A. Sania, M. Rashida, N. Hanirab, C. M. Hasfalinab (2014). The Influence of pH on the Removal of Ammonia from a Scheduled Waste Landfill Leachate, *Jurnal Teknologi*.
- Almeida M. (2012). Remoção de Compostos de Azoto em Efluente de Suinicultura por Recurso à Fitoremediação. Universidade Técnica de Lisboa. Instituto Superior Técnico. Lisboa, Portugal.
- Amor, C., E. de Torres-Socias, J.A. Peres, M.I. Maldonado, I. Oller, S. Malato and M.S. Lucas (2015). Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. *J. Hazard. Mater.*, 286: 261-268.
- APHA (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Edition, American Public Health Association, Washington DC, United States.
- Bagchi A. (1990). Wiley Interscience. Design, construction & monitoring of sanitary landfill. USA.
- Baig, M. N., L. A. Darwent, N. K. Harker and J. T. O'Donovan (1999). Preharvest Applications of Glyphosate for Yellow Toadflax (*Linaria vulgaris*) Control. *Weed Technology* 13: 777-782.
- Borzzaconi L., López I., Ohanian M. y Viñas M. (1996). "Degradación anaerobia de lixiviado de relleno sanitario y post-tratamiento aerobio", IV Seminario-Taller Latinoamericano sobre tratamiento anaerobio de aguas residuales, Bucalamanga, Colombia.
- Brix, H, Arias, C.A. e Bubba, del M. (2001). Media selection for sustainable phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands. *Wat. Sci. Tech.*, 44 (11-12), 47-54.
- Brix, H. (2003). Plants used in constructed wetlands and their functions, in: *Proc. Conf. The Use of Aquatic Macrophytes for Wastewater Treatment in Constructed Wetlands*, V. Dias and J. Vymazal, eds., ICN and INAG, Lisbon, Portugal, 81-109.
- Bulc G. (2006). Long term performance of a constructed wetland for landfill leachate treatment. *Ecological Engineering* 26, 365.
- Carvalho, M.F.N; Prazeres, A.R.S.; Toledo, F.J.R. (2013). "Tratamento de Águas Residuais da Indústria de Queijo Mediante Processos em Série de Precipitação Química, Neutralização Natural e Biodegradação Aeróbia", Patente de Invenção

- Nacional n.º PT 105455, Refª. DP/01/2013/27454. Boletim da Propriedade Industrial, Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI).
- Cheng S., Grosse W., Karrenbrock F., Thoennessen M. (2002). Efficiency of constructed wetlands in decontamination of water polluted by heavy metals. *Ecological Engineering* 18, 317.
- Cossu R, Haarstad K., Lavagnolo M. y Littaru P. (2001), "Removal of municipal solid waste COD and NH₄-N by phyto-reduction: A laboratory-scale comparison of terrestrial and aquatic species at different organics loads", Elsevier Science Ltd. www.elsevier.com/locate/ecoleng.
- Decreto-lei n.º 183/2009. Diário da República, 1.ª série — N.º 153 — 10 de Agosto de 2009.
- Decreto-lei nº 236/98, de 1 de agosto. Diário da República nº 176 - I Série- A. Ministério do Ambiente. Lisboa.
- Decreto-lei nº 276/2009, de 2 de outubro. 1.ª série — N.º 192 — 2 de Outubro de 2009. Ministério do Ambiente. Lisboa.
- Ding A., Zhang Z., Fu J. y Cheng L. (2001), "Biological control leachate from municipal landfill", Elsevier Science Ltd, www.elsevier.com/locate/ecoleng
- Dowling R.J., Niraula S., Chang M.C., Done S.J., Ennis M., McCready D.R. (2015). Changes in insulin receptor signaling underlie neoadjuvant metformin administration in breast cancer: a prospective window of opportunity neoadjuvant study. *Breast Cancer Res.* 17:32.
- Ehrig H. J. (1999), "Cantidad y contenidos de lixiviados de rellenos de desechos domésticos", CEPIS/OPS.
- EN-15604 (2009). Fertilizers – Determination of different forms of nitrogen in the same sample, containing nitrogen as nitric, ammoniacal, urea and cyanamide nitrogen. European Standard, January.
- Faulwetter, J. L., Gagnon, V., Sundberg, C., Chazarenc, F., Burr, D. M., Brisson, J., Camper, K. A. e Stein, R. O. (2009). Microbial processes influencing performance of treatment wetlands: A review. *Ecol. Eng.* , 35 (6), 987-1004.
- Ferraz, F. M., J. Povinelli, and E. M. Vieira. (2013). Ammonia Removal from Landfill Leachate by Air Stripping and Absorption. *Environmental Technology*. 34(15): 2317–2326.

- Hunt, P. G., Szogi, A. A., Humenik, F.J., Rice, J. M., Matheny, T. A. e Stone, K.C. (2002), Constructed wetlands for treatment of swine wastewater from an anaerobic lagoon. *Trans ASAE*, 45, 639-647.
- Hunt, P.G., Matheny, T.A. e Szogi, A.A. (2003). Denitrification in constructed wetland used for treatment of swine wastewater. *J. Environ. Qual.*, 32(2), 727-735.
- Iamchaturapatr, J., Yi, S.W. e Rhee, J.S. (2007). Nutrient removals by 21 aquatic plants for vertical free surface-flow (VFS) constructed wetland. *Ecol. Eng.*, 29 (3), 287-293.
- Johansson L. (1997). The use of LECA for the removal of phosphorus from wastewater. *Wat. Sci. Tech.*, 35 (5), 87-93.
- Kadlec H. (2003). Integrated natural systems for landfill leachate treatment. *Wetlands – nutrients, metals and mass cycling*. Vymazal J. (Ed.) Backhuys Publishers, Leiden pp. 1-33.
- Kadlec, R.H., Wallace, S. (2008). *Treatment Wetlands* 2nd ed., CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, New York, 1-1048 pp.
- Keenan, J. D., Steiner, R. L., and Fungaroli, A. A. (1983). "Landfill Leachate Treatment," *Journal Water Pollution Control Federation*.
- Klomjek, P. e Nitorisavut, S. (2005). Constructed treatment wetland: a study of eight plant species under saline conditions. *Chemosphere*, 58 (5), 585-593.
- Lee, B. e Scholz, M. (2007), What is the role of *Phragmites australis* in experimental constructed wetland filters treating urban runoff *Ecological Engineering*, 29, 87-95.
- Lekang, O.I. e Kleppe, H. (2000). Efficiency of nitrification in trickling filters using different filter media. *Aquacult. Eng.*, 21, 181–199.
- Lema, V., S. Kamau, and Khama Rogo. (1989). *Epidemiology of Abortion in Kenya*. Nairobi: Centre for the Study of Adolescence.
- Levy, J.Q. e Cabeças, A.J. (2006). *Resíduos Sólidos Urbanos – Princípios e Processos*. AEPSA. Lisboa.
- Lin, X., LAN, C. e Shu, W. (2003). Treatment of landfill leachate by subsurface-flow constructed wetland: a microcosm test. *Third Int. Vetiver Conf.*
- Maehlum T. (1995). Treatment of landfill leachate in on-site lagoons and constructed wetlands. *Wat. Sci. Tech.* 32, (3), 129.

- Martin D., Johnson D. (1995). The use of extended aeration and in-series surface-flow wetlands for landfill leachate treatment. *Wat.Sci.Tech.* (32), 119.
- Metcalf & Eddy (2003). *Wastewater engineering treatment disposaland reuse*. 4^a ed., New York, McGraw-Hill Higher Education, 1-1815 pp.
- Monteiro C. (2007). Avaliação do funcionamento da ETAL do aterro sanitário de vila Ruiva e proposta de reabilitação. FCT – UNL.
- Obarska H., Haustein E., Wojciechowska E. (2005). Distribution of heavy metals in vegetation of constructed wetlands in agricultural catchment. J. Vymazal (Ed.) *Natural and Constructed Wetlands: Nutrients, Metals and Management*, Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands, pp. 125-134.
- Peverly H., Surface M., Wang T. (1995). Growth and trace metals absorption by *Phragmites australis* in wetlands constructed for landfill leachate treatment. *Ecological Engineering* 5, 21.
- Quelhas dos Santos, J. (1995). *Fertilização e Poluição: Reciclagem Agro-Florestal de Resíduos Orgânicos*. Edição de Autor. Lisboa.
- Reddy, R., DeLaune, R. (2008). *Biogeochemistry of wetlands: science and applications*. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, New York, 1-806 pp.
- Renou S, Poulain S, Givaudan JG, Moulin P. (2009). Amelioration of ultrafiltration process by lime treatment: case of landfill leachate. *Desalination*; 249:72–82.
- Renou, S., Givaudan J.G, Poulain, S., Dirassouyan, F., Moulin, P. (2008). Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials* 150: 468 – 493.
- Rivas, F.J., Beltrán, F., Carvalho, B., Gimeno, O., Frades, J. (2005). Study of Different Integrated Physical-Chemical + Adsorption Processes for Landfill Leachate Remediation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (8), 2871-2878.
- Rivas, F.J., Beltrán, F., Carvalho, F.,Acedo, B., Gimeno, O. (2004). Stabilized leachates:sequential coagulation-flocculation + chemical oxidation process. *J.Hazard. Mater.* B116 (1-2), 95-102.
- Robles, M. F. (2005). “Generación de biogás y lixiviados en los rellenos sanitarios”. IPN Impreso en México. ISBN: 970-36-0214-2.
- Rodier, J. (1989). *Análisis de las aguas, aguas naturales, aguas residuales, aguas de mar*. Ediciones Omega.

- Sawyer, C.N, McCarty, P.L., Parkin, G.F. (1994). Chemistry for Environmental Engineering. 4th Edition, McGraw-Hill, Inc, New York, United States.
- Schiopu A.M., Gavrilescu M. (2010). Options for the treatment and management of municipal landfill leachate: common and specific issues, Clean – Soil Air Water 38, 1101-1110.
- SEMARNAT (2003). Norma Oficial Mexicana 083, Especificaciones de protección ambiental para la selección del sitio, diseño, construcción, operación, monitoreo, clausura y obras complementarias de un sitio de disposición final de residuos sólidos urbanos y de manejo especial.
- Sezerino, P.H. (2006). Potencialidade dos filtros plantados com Macrófitas (constructed wetlands) no pós-tratamento de lagoas de estabilização sob condições de clima subtropical. Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- Sharma V. K. and Sapienza F. C. (1990). National Waste Processing Conference. Integrated Waste Management.
- Sliekers, A. O. Derwort, N., Campos Gomez, J. L., Strous, M., Kuenen, J. G., e Jetten, M. S. M. (2002). Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor, Wat. Res., 36 (10), 2475–2482.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2005). APAH (American Public Health Association), 21st Edition, Washington.
- Steiner, G. R. e Freeman, R.J. (1989). Configuration and substrate design considerations for constructed wetlands wastewater treatment. In: D.A. Hammer, Editor, Constructed Wetlands for Wastewater Treatment, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, 363–377.
- Sun, G. e Austin, D. (2006). A mass balance study on nitrification and deammonification in vertical flow constructed wetlands treating landfill leachate. In Proc. 10th International Conf. on Wetland Systems for Water Pollution Control, Lisbon Portugal, Vol I, 187-195.
- Tatsi, A., Zouboulis, A. (2002). A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate (Thessaloniki, Greece). Adv. Environ. Res. 6, 207–219.
- Third, K. A., Sliekers, A. O., Kuenen, J. G, Jetten, M. S. M. (2001). The CANON system (Completely Autotrophic Nitrogen removal Over Nitrite) under ammonium

- limitation: Interaction and competition between three groups of bacteria. *System, Appl. Microbiol.*, 24(4), 588–596.
- Truong, P. e Hart, B. (2001). Vetiver system for wastewater treatment .Technical Bulletin nº 2001/2. Pacific Rim Vetiver Network. Office of the Royal Development Projects Board, Bangkok, Thailand.
- Truong, P., Gordon, I. e Armstrong, F. (2002). Vetiver grass for saline land rehabilitation under tropical and Mediterranean climate, Eight National Conference Productive Use of Saline Lands Perth, Australia.
- van Loodrecht, M.C.M. e Jetten, M.S.M. (1998). Microbiological conversions in nitrogen removal. *Wat. Sci. Tech.*, 38 (1), 1–7.
- Varenes, A. (2003). Produtividade dos Solos e Ambiente. Escolar Editora, Lisboa, Portugal.
- Vymazal, J. (2003). Types of Constructed Wetlands 1st International seminar on the use of aquatic macrophytes for wastewater treatment in constructed wetlands, in: Proc. Conf. The Use of Aquatic Macrophytes for Wastewater Treatment in Constructed Wetlands, V. Dias and J. Vymazal, eds., ICN and INAG, Lisbon, Portugal, 35-79.
- Vymazal, J. (2006). Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Science of the Total Environment*, 1-18.
- Vymazal, J. (2007). Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Sci. Total Environ.*, 380 (1-3), 48-65.
- Xia, H.P, Liu, S.Z., e Ao, H.X. (2002). Study on purification and uptake of vetiver grass to garbage leachate. Proceedings of the Second International Conference on Vetiver. Office of the Royal Development Projects Board, Bangkok. 393-403.
- Ye Z., Baker J., Wong H., Willis J. (1997). Zinc, lead and cadmium tolerance, uptake and accumulation by the common reed, *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steudel. *Ann Bot*, pp. 363-370.